



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale in Chimica (ordinamento ex D.M. 270/2004)

—

Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Tesi di Laurea

Preparazione e reattività di diazoalcano complessi di rutenio e osmio

Relatore

Ch. Prof. Gabriele Albertin

Correlatore

Ch. Prof. Stefano Antoniutti

Laureando

Matia Forcolin

Matricola 825984

Anno Accademico

2012 / 2013

Indice

1. Introduzione	2
1.1 Premessa	3
1.2 Scopo della tesi	16
2. Parte sperimentale	17
2.1 Reagenti	18
2.2 Solventi	18
2.3 Strumentazione	19
2.4 Preparazione dei leganti	19
2.5 Preparazione dei complessi precursori	23
2.6 Sintesi dei nuovi complessi	28
3. Risultati e discussione	32
3.1 Diazoalcano complessi di osmio	33
3.2 Diazoalcano complessi di rutenio	43
4. Conclusioni	47
5. Bibliografia	49
6. Tabelle	54
7. Figure in appendice	59

1. Introduzione

1.1 Premessa

L'azoto atmosferico N_2 presenta un'eccezionale inerzia chimica grazie all'elevata energia di legame (>230 kcal/mol), alla scarsa polarizzabilità e all'assenza di momento di dipolo. Sono noti principalmente solo due processi in grado di ridurlo ad ammoniaca o a suoi derivati, ovvero:

- 1) Il processo industriale Haber-Bosch¹, che lavora in condizioni drastiche ad elevata temperatura e pressione (350-550 °C – 140-320 atm).
- 2) Il processo naturale di fissazione dell'azoto svolto da batteri anaerobi² appartenenti alla classe dei *clostridium* o da batteri aerobi come l'*azotobacter*. Entrambi sono in grado di ridurre l'azoto in condizioni blande quali sono 0,8 atm di pressione e temperatura ambiente.

Malgrado le condizioni siano estremamente diverse, la riduzione dell'azoto in entrambi i processi avviene grazie alla presenza di un catalizzatore in cui un metallo di transizione funge da centro attivo per la catalisi: ferro- α nel caso del processo industriale, nitrogenasi³ (enzimi contenenti Fe, V, Mo) nel caso del processo naturale.

Ad oggi non risulta ancora ben compreso il meccanismo molecolare attraverso il quale tali enzimi promuovano la riduzione, né è stato ancora compreso il modo in cui l'azoto si leghi al centro metallico favorendo la formazione dei vari intermedi.

È stato comunque proposto un meccanismo di riduzione a stadi in cui si ipotizza una iniziale coordinazione dell'azoto atmosferico al centro metallico dell'enzima, con formazione di un diazoto-complesso, e successivamente una serie di protonazioni/riduzioni fino alla dissociazione finale dell'azoto ridotto.

Il primo stadio è sicuramente quello più interessante poiché richiede la coordinazione di una molecola nota per la sua eccezionale stabilità. La coordinazione dell'azoto atmosferico al metallo⁴ è resa possibile grazie alla formazione di un legame sinergico di donazione e retro donazione. Il primo di tipo σ del doppietto elettronico libero presente sull'orbitale ibrido sp dell'atomo di azoto

terminale, il secondo di tipo π da parte del metallo da orbitali d pieni a orbitali π^* di antilegame del legante (Figura 1).

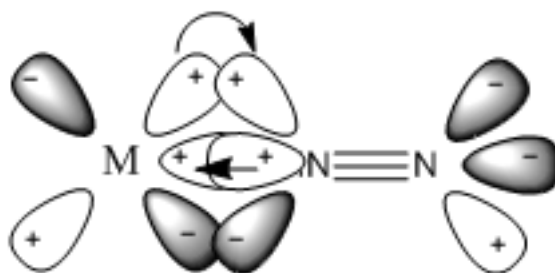


Figura 1

Il meccanismo a stadi proposto per la riduzione enzimatica dell'azoto, non è stato ancora confermato ma sussistono buone ragioni per sostenere che lo studio dei diazo-complessi possa aiutare a comprendere il processo di fissazione naturale e ad individuare un modello non biologico⁵ per la produzione industriale di azoto ridotto operante in condizioni blande.

Un tale risultato consentirebbe di risolvere il principale problema del processo Haber-Bosch noto per essere particolarmente “*energy intensive*” a causa delle particolari condizioni operative.

Alcuni dei possibili intermedi del processo di fissazione dell'azoto sono riportati in Figura 2. È evidente che queste specie allo stato libero sono altamente instabili anche in condizioni normali ma risultano stabilizzate se coordinate a frammenti metallici. La coordinazione ad un centro metallico quindi può consentire di isolarle e di studiarne la reattività.

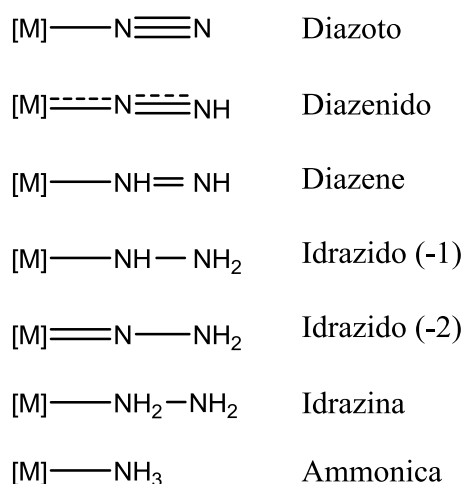


Figura 2

In letteratura si trovano molteplici esempi di diazo-complessi ma, tra questi, si trovano pochi esempi di complessi contenenti come leganti i diazoalcani $RR'CN_2$. Questo si deve probabilmente al fatto che i diazoalcani sono stati studiati in chimica metallorganica prevalentemente per il loro utilizzo nella sintesi di complessi carbenici e non come leganti a se stanti a causa della loro capacità di decomporsi liberando N_2 e carbeni liberi (Figura 3).

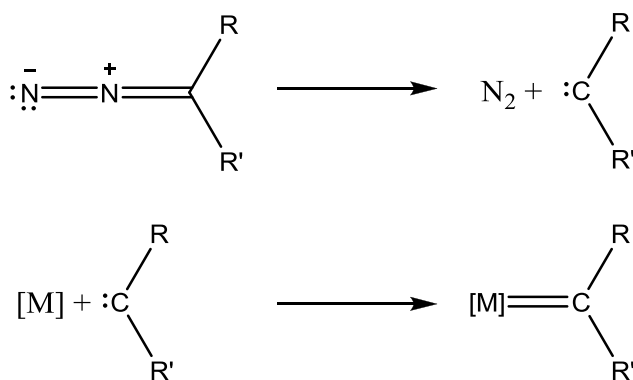


Figura 3

Il capostipite dei diazoalcani è il diazometano CH_2N_2 che, essendo instabile ed esplosivo, non risulta interessante come legante. Al contrario, i diazoalcani $RR'CN_2$ che hanno come sostituenti gruppi elettron-attrattori (ad es. $R = CN, CF_3, CO_2R$) o gruppi in grado di stabilizzare una carica negativa per risonanza (ad es. $R = Ar$), risultano sufficientemente stabili (Figura 4a).

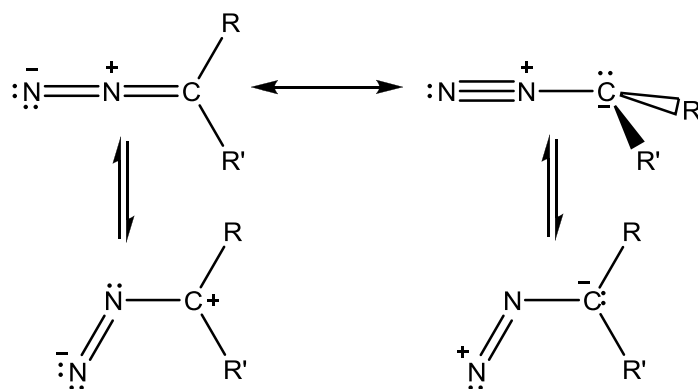


Figura 4a

Ad esempio gli α -diazochetoni o gli aril-diazoalcani (Figura 4b) sono solidi cristallini stabili in condizioni standard.

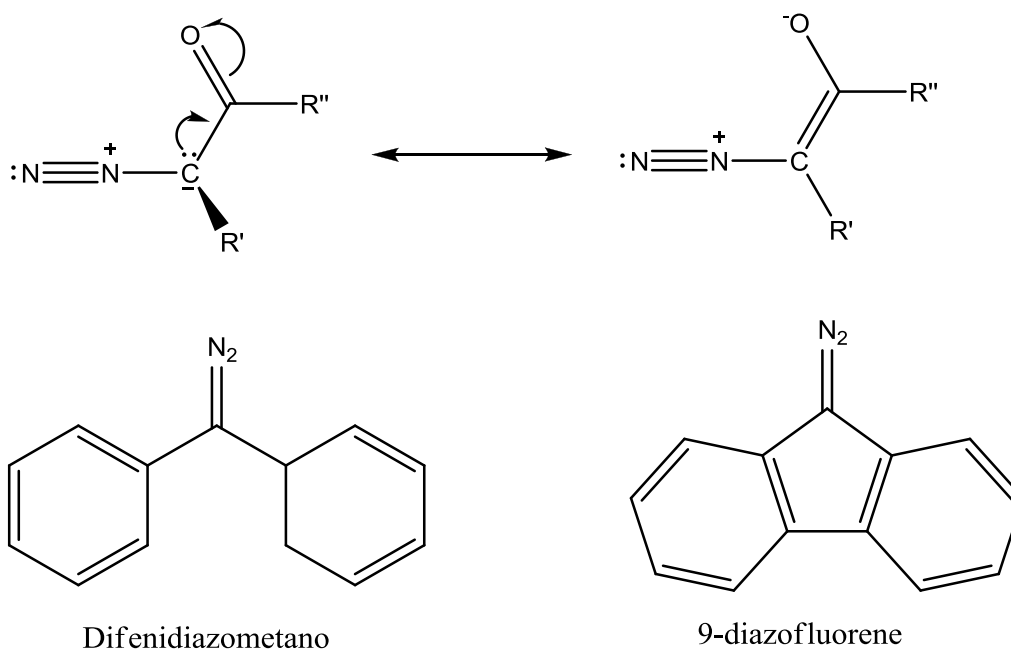


Figura 4b

L'interesse per i diazoalcani viene non solo dalla reattività che la coordinazione può impartire ma anche dai loro diversi modi di coordinazione⁶ schematizzati in Figura 5 e successivamente descritti.

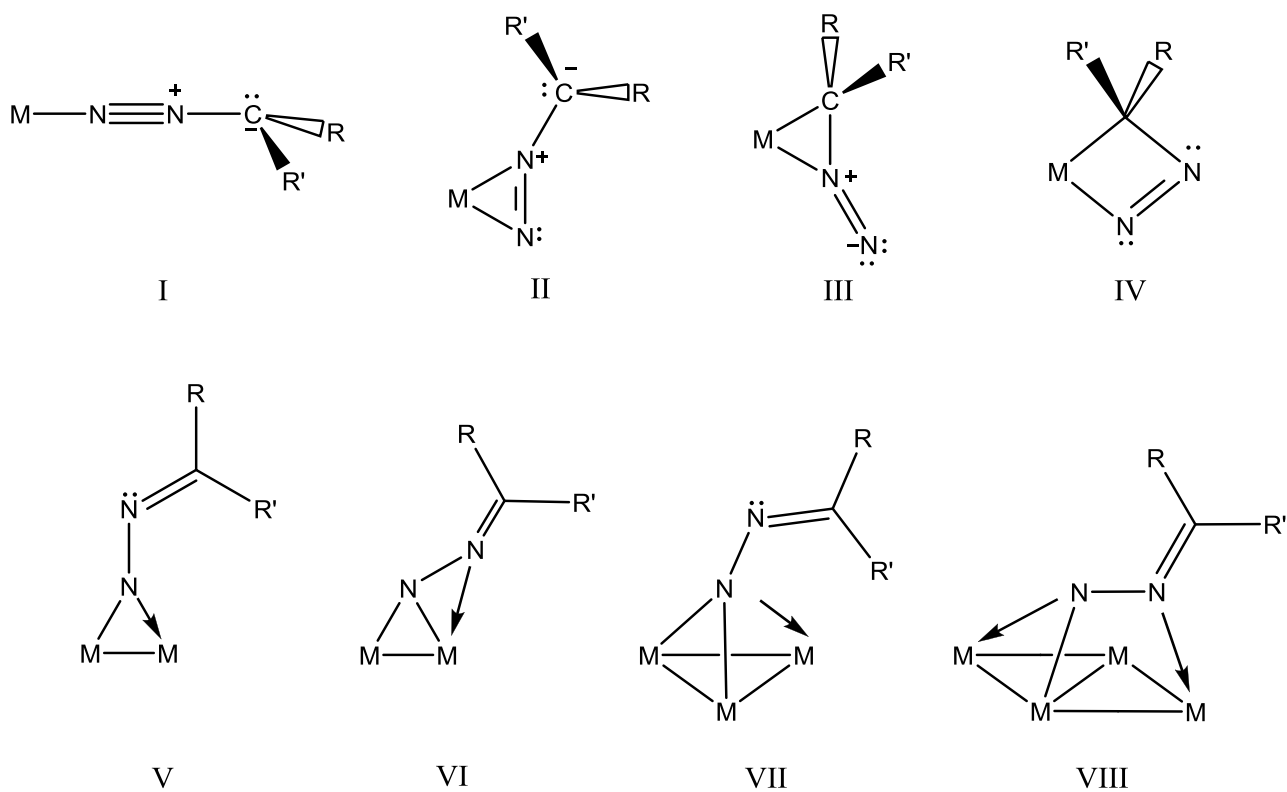


Figura 5: possibili modelli strutturali per diazoalcani coordinati: specie monometalliche (I-IV), specie bimetalliche (V-VI), clusters (VII-VIII)

Il primo modo di coordinazione (I) è detto η^1 end-on in cui il diazoalcano si comporta da legante monodentato e può essere osservato in diverse configurazioni elettroniche (Figura 6).

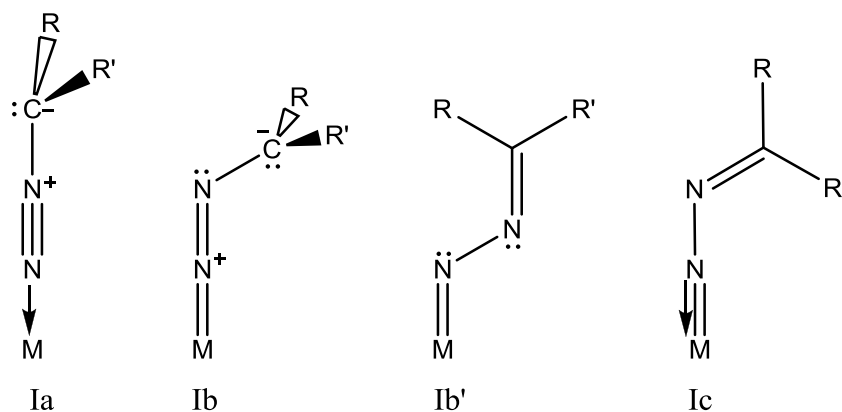


Figura 6: modi di coordinazione η^1 end-on

La struttura lineare di tipo *Ia* è stata osservata in complessi del tipo $[M\{N_2C(SiMe_3)_2\}(CO)_5]$ ($M = Cr, W$) e del tipo $[W\{N_2C(SiMe_3)_2\}(CO)_4(PPh_3)]$ (Figura 7) che sono stati sintetizzati a partire da $[W(CO)_5PPh_3]$ o $[M(CO)_6]$ con quantità equimolari di Me_3SiCl e $LiC(N_2)SiMe_3$. I valori delle distanze di legame e degli angoli forniti dalla caratterizzazione ai raggi X sono in buon accordo con il formalismo del modello *Ia* stabilizzato dalla presenza dei gruppi $-SiMe_3$.

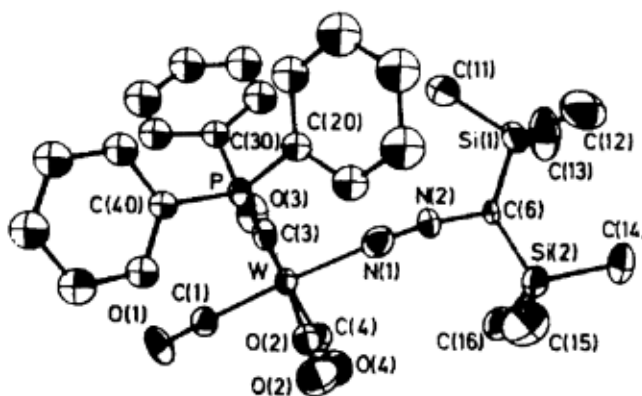


Figura 7: Struttura ortep di $[W\{N_2C(SiMe_3)_2\}(CO)_4(PPh_3)]$

La maggior parte dei complessi di struttura tipo *Ib* sono stati invece preparati attraverso la sostituzione di leganti facendo reagire diazoalcani con complessi metallici in condizioni blande:



Esistono in letteratura esempi di reazioni simili per diversi metalli di transizione. Ad esempio l'aggiunta di $N_2C(CO_2Et)_2$ su $[Cp^*Mn(CO)_2(THF)]$ in THF a temperatura ambiente ha portato Herrmann e collaboratori a sintetizzare⁷ il complesso $[Cp^*Mn(CO)_2\{N_2C(CO_2Me)\}]$ ($Cp^*=Cp, MeC_5H_4$) mentre Schramm e Ibers hanno sintetizzato⁸ complessi η^1 end-on tipo $[IrCl(N_2R_2')(PR_3)_2]$ ($R' = C_5Cl_4, Ph, p\text{-tol}, p\text{-FC}_6H_4$) (Figura 8).

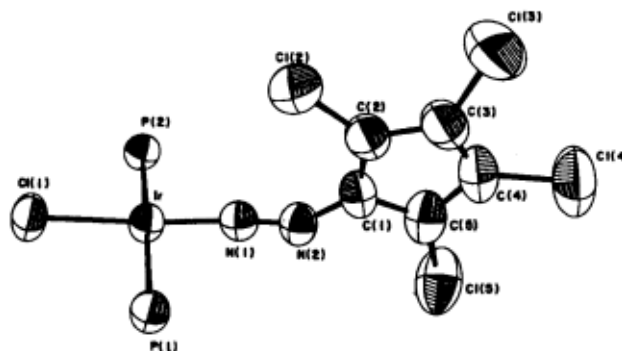


Figura 8: Struttura ortep di $[\text{IrCl}(\text{N}_2\text{C}_5\text{Cl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$

Il diazoalcano è piegato sull'azoto α e la molecola ha quindi una geometria non lineare ($\text{N}_{(1)}\text{N}_{(2)}\text{C} = 141.2^\circ$). Il legame Ir-N è più corto rispetto a quanto ci si potrebbe aspettare da un legame semplice: 1.93\AA nel complesso $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2(\mu\text{N}_2)^9$ ($\text{Tp}^* = \text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3$), 1.970\AA nel complesso $[\text{IrCl}_2(\text{HN}_2\text{C}(\text{C}(\text{O})\text{Ph})_2)(\text{PPh}_3)]^{10}$ e 1.712\AA nel complesso $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{IrN}^t\text{Bu}]^{11}$ che è più lungo di un triplo legame $\text{Ir}\equiv\text{N}$. La distanza tra i due atomi d'azoto invece è di 1.163\AA^{12} che è intermedia tra un doppio e un triplo legame. Ciò indica la coesistenza di una struttura di tipo *Ia* ed *Ib* come indicato in Figura 9.

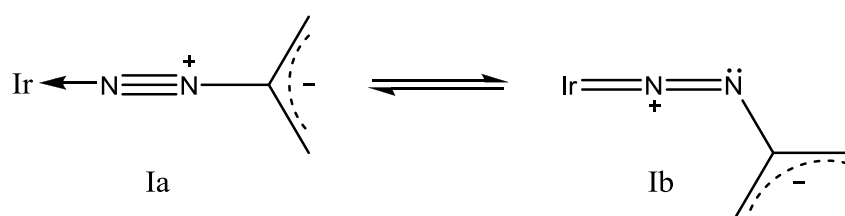


Figura 9: Risonanza tra le forme *Ia* ed *Ib*

L'equilibrio riflette le interazioni di sovrapposizione π tra il legante ed il metallo. Nel complesso $[\text{IrCl}(\text{N}_2\text{C}_5\text{Cl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ la coplanarità tra Ir, $\text{N}_{(1)}$, $\text{N}_{(2)}$ e gli atomi di carbonio del frammento C_5Cl_4 , consente la formazione di un esteso sistema π utilizzando gli orbitali $p\pi$ dell'anello cp, gli orbitali π^* del legame $\text{N}=\text{N}$ e gli orbitali pieni d_{xy} dell'iridio. Ciò stabilizza la carica negativa presente sull'atomo di carbonio centrale del diazoalcano.

L'analogo complesso di rodio $[\text{RhCl}(\text{N}_2\text{CPh}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ è stato isolato da Werner facendo reagire Ph_2CN_2 con $[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ a temperatura ambiente¹³. Usando diazoalcani R_2CN_2 in cui $\text{R} = (\text{}^i\text{Pr}, \text{p-FC}_6\text{H}_4, \text{Cy}, \text{}^t\text{Bu})$ si ottengono complessi transienti osservabili solo a bassa temperatura mentre, utilizzando diazometano, si forma l'etilene complesso $[\text{RhCl}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$.

Il modo di coordinazione η^1 è stato osservato anche con degli *early transition metals*. Ph_2CN_2 reagisce con i complessi di Ti(II) $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2]$ e $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$ in pentano a temperatura ambiente per dare il complesso di Ti(IV) stabile $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{N}_2\text{CPh}_2)(\text{PMe}_3)]$ ¹⁴.

Le distanze e gli angoli di legame tra $\text{N}_{(1)}$, $\text{N}_{(2)}$ e C sono compatibili con una struttura di tipo *Ib* e prevalentemente una di tipo *Ib'* (Figura 10).

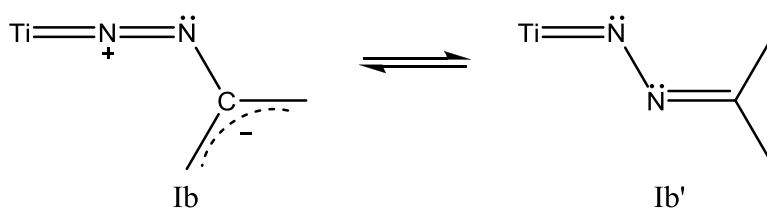
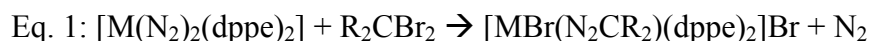


Figura 10

Sono stati individuati esempi di coordinazione di tipo *Ic* in complessi mono e bimetallici, con metalli di transizione centrali come Mo e W in stati di ossidazione compresi tra IV e VI. Anche se con alcune eccezioni, i complessi di tipo *Ic* non sono stati preparati per semplice addizione di diazoalcani liberi ma piuttosto per addizione ossidativa di dibromocarbene su complessi di Mo(0):



ad esempio il complesso $[\text{WBr}(\text{N}_2\text{CR}_2)(\text{dppe})_2]^+$ è stato preparato secondo l'eq.1 con $\text{CR}_2 = [\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}, \text{CMe}_2]$ ^{15a}, $[\text{CCl}_2, \text{CN}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}, \text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}]$ ^{15b}, $[\text{CH}_2, \text{CHMe}, \text{CMe}_2, \text{CHPh}]$ ^{15c} o per condensazione di un idrazido complesso con un composto carbonilico secondo l'eq.2:



come ad esempio i complessi $[MCl_2(N_2CR_2)(L)(PMe_2Ph)_2]^{16}$ ($M = Mo, W$; $CR_2 = CMe_2, CMePh$; $L = C_2H_4, CO, ^tBuNC$, aldeide).

L'analisi strutturale del complesso $[WF(N_2CMeCH(CONHPh)_2)(dpe)_2]^+$ (Figura 11) mostra che il diazoalcano è legato singolarmente attraverso l'azoto terminale con lunghezze ed angoli di legame propri della coordinazione di tipo *Ic*.

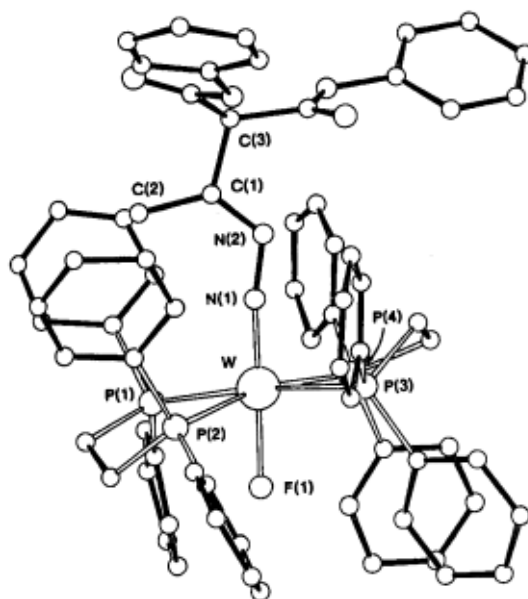


Figura 11: Struttura ortep del $trans[WF(NN=CMeCH(CONHPh)_2)]BF_4$

Haymore e Hillhouse¹⁷ hanno riportato la sintesi di complessi di tipo *Ic* anche per addizione diretta di diazoalcano libero: $[M(CO)(N_2CR_2)(S_2CNR_2)_2]$ ($M = W$; $CR_2 = CH(C_6H_4Me), CHPh, CMe(C_6H_4Me)$ o $M = Mo$; $CR_2 = CH(C_6H_4Me)$) e altri.

Nel caso del complesso $[Mo_2(O^iPr)_6(N_2CPh_2)_2(Py)]^{18}$ la struttura è in equilibrio tra le forme *Ib'* e *Ic*

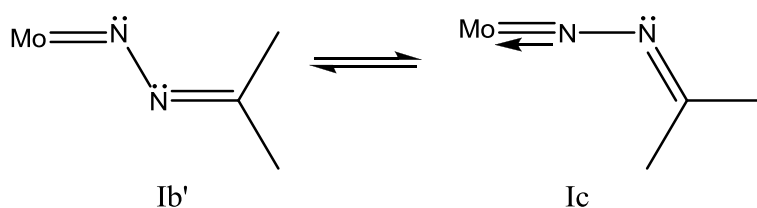


Figura 12

I diazoalcano complessi di secondo tipo (II, Figura 5) sono caratterizzati da una coordinazione $\eta^2(N,N)$ *side-on* in cui il diazoalcano si comporta da legante bidentato.

Complessi di metalli elettrone-ricchi del tipo $[ML_2(N_2CR_2)]$ sono stati ottenuti per sostituzione di leganti in metalli zero-valenti in condizioni blande (0, $-78^\circ C$).

Il modo di coordinazione $\eta^2(N,N)$ *side-on* è illustrato dalla struttura ai raggi X del complesso $[Ni(^tBuNC)_2(9\text{-diazofluorene})]$ (Figura 13) che mostra una molecola di 9-diazofluorene legata η^2 all'atomo di nichel tramite un legame multiplo $N_{(1)}-N_{(2)}$.

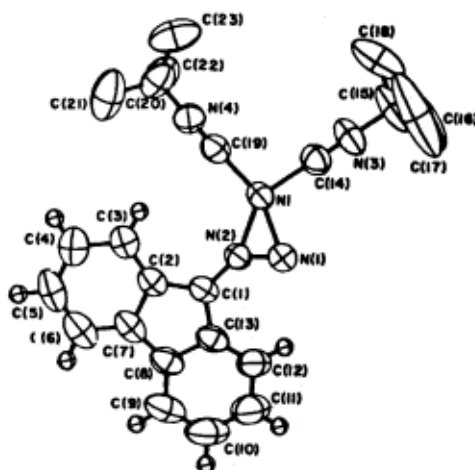


Figura 13

Le distanze di legame $Ni-N_{(1)}$ e $Ni-N_{(2)}$ sono più corte di quanto ci si aspetterebbe per un singolo legame e sono differenti tra loro, mentre la lunghezza di legame $N_{(1)}N_{(2)}$ è paragonabile a quella di un doppio legame. Questo modo di coordinazione è conseguenza della configurazione elettronica del metallo. In questo sistema elettrone-ricco il diazoalcano si comporta da legante π acido e la formazione dell'addotto 1:1 è paragonabile a quanto accade con i composti alchidici legati η^2 oppure è paragonabile ad una addizione ossidativa (Figura 14).

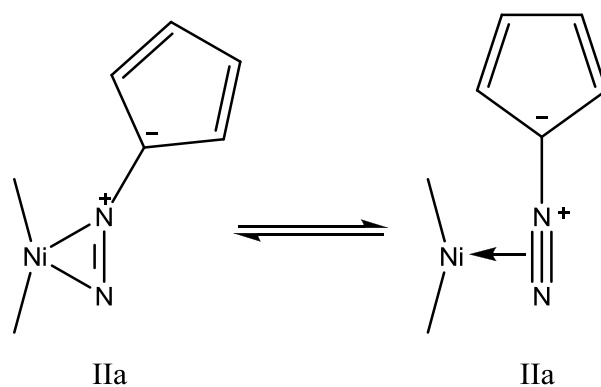


Figura 14

Schramm e Ibers hanno osservato un analogo metodo di coordinazione per il complesso $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{CR}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{N}_2\text{CR}_2 = \text{N}_2\text{C}_5\text{Cl}_4, \text{N}_2\text{C}_5\text{Br}_4, 9\text{-diazofluorene}, 2\text{-}7\text{-dibromo-}9\text{-diazofluorene}$) e per il complesso $[\text{M}(\text{N}_2\text{CR}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}; \text{N}_2\text{CR}_2 = \text{N}_2\text{C}_5\text{Cl}_4, \text{N}_2\text{C}_5\text{Br}_4$)¹⁹ che sono stati sintetizzati per sostituzione di un legante etilene con l'opportuno diazoalcano nei complessi $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ e $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$.

Per quanto riguarda il modo di coordinazione di tipo III e IV $\eta^2(\text{C},\text{N})$ non sono riportati esempi in letteratura mentre, per il modo di coordinazione di tipo V $\mu\eta^2$ *end-on*, dove il diazoalcano lega tramite l'azoto terminale ad un frammento bimetallico elettron-ricco, si trova in letteratura²⁰ il complesso $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-N}_2\text{CR}_2)$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{p-MeC}_6\text{H}_4$; $\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$) sintetizzato per addizione di un equivalente di R_2CN_2 alla specie bimetallica $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ (Figura 15).

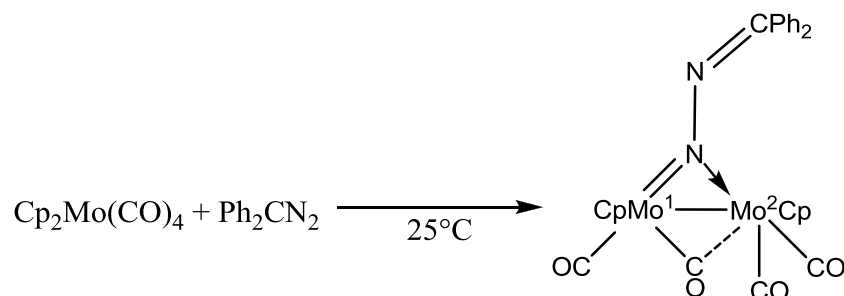


Figura 15

La struttura ai raggi X (Figura 16) mostra un atomo di azoto terminale ibrido sp^2 coordinato asimmetricamente ai due atomi di Mo. Il legame $\text{Mo}^1\text{-N}$ ha carattere di doppio legame (1.914Å)

mentre il legame Mo²-N ha carattere di legame singolo (2.083Å) come il legame intermetallico Mo-Mo (2.987Å).

Formalmente i due atomi di Mo si trovano in differenti stati di ossidazione e il carbonile a semiponte contribuisce a stabilizzare la conformazione donando densità elettronica al Mo¹ elettron-povero.

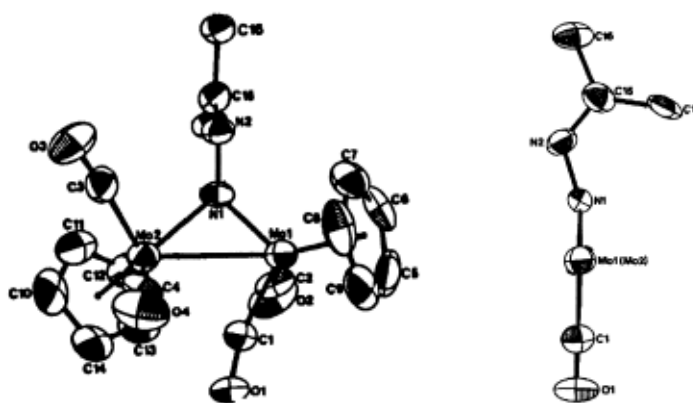


Figura 16: Struttura ortep del complesso [CpMo(CO)₂]₂(μ-N₂CPh₂)

Complessi di tipo VI sono stati riportati da Herrmann e collaboratori che per la prima volta hanno sintetizzato un complesso μ_η del tipo [(Cp*)₂Mo₂(CO)₄(Me₂CN₂)] per addizione di 2-diazopropano sul complesso [Cp^{*}₂Mo₂(CO)₄]²¹. La struttura ai raggi X evidenzia un azoto terminale sp³ che lega simmetricamente i due atomi di Mo mentre evidenzia che il secondo azoto lega ad un solo atomo di molibdeno.

La stessa coordinazione è stata osservata da Curtis facendo reagire Cp₂Mo₂(CO)₄ con etil-diazoacetato a dare il complesso [Cp₂Mo₂(CO)₄(N₂CHCO₂Et)]²² illustrato in Figura 17.

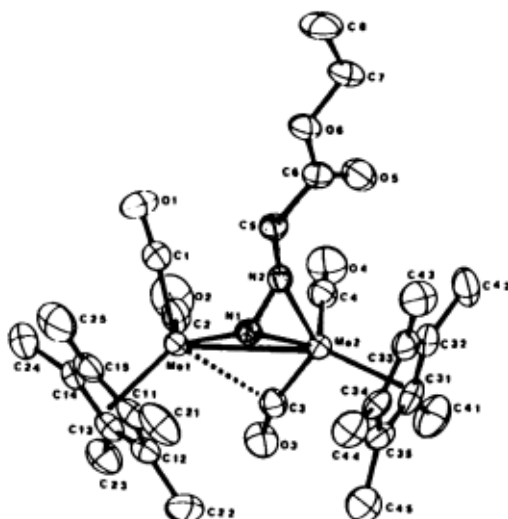


Figura 17: Struttura ortep del complesso $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{Et})]$

Coordinationi di tipo VII implicano specie tri-metalliche e sono state osservate per i complessi $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu^3\eta\text{-N}_2\text{Ph}_2)]^{23}$ e $[\text{Co}_3(\text{CO})\text{Cp}(\mu^3\eta\text{N}_2\text{CPh}_2)]^{24}$ (Figura 18). In questo modo di coordinazione l'atomo di azoto terminale del diazoalcano sovrasterebbe il piano triangolare formato dai tre atomi di metallo. Per questi composti tuttavia non esistono dati cristallografici precisi.

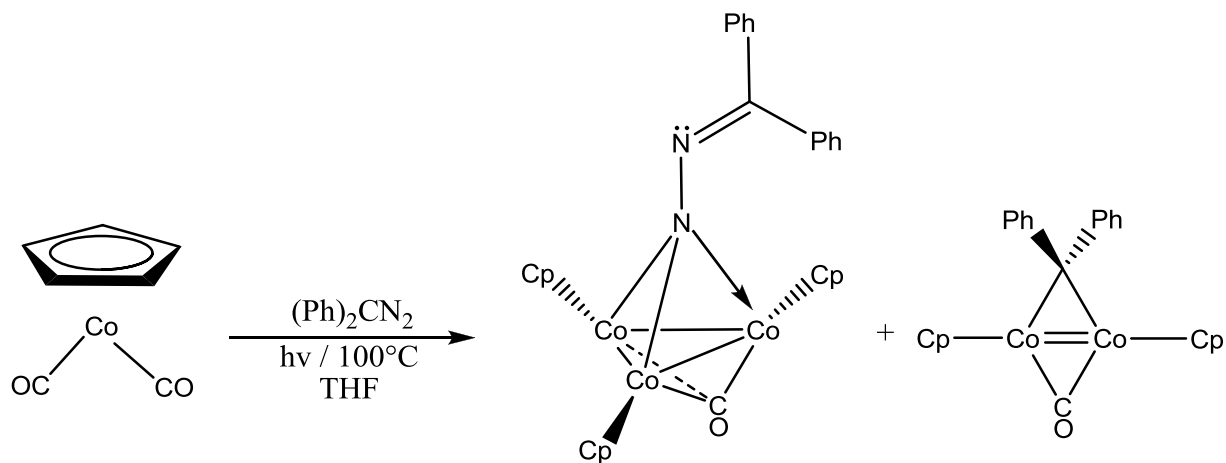


Figura 18: Il complesso $[\text{Co}_3(\text{CO})\text{Cp}(\mu^3\eta\text{N}_2\text{CPh}_2)]$

L'unico esempio di coordinazione di tipo VIII $\mu^4\eta^2$ è stato riportato da Carty per il diazoalcano complesso di rutenio $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{12}(\mu^4\eta^2\text{C}\equiv\text{CR})(\mu^4\eta^2\text{N}_2\text{CPh}_2)(\mu^4\eta^2\text{N}_2\text{CPh}_2)]$ (Figura 19) ottenuto dal cluster $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{13}(\mu^4\eta^2\text{C}\equiv\text{CR})(\mu\text{PPh}_2)]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{}^i\text{Pr}$)²⁵ per addizione di un eccesso di difenildiazometano.

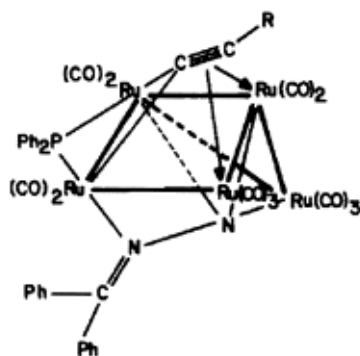


Figura 19: $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{12}(\mu^4\eta^2\text{C}\equiv\text{CR})(\mu^4\eta^2\text{N}_2\text{CPh}_2)(\mu^4\eta^2\text{N}_2\text{CPh}_2)]$

1.2 Scopo della tesi

Il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il tirocinio di laurea si occupa da anni della sintesi e reattività di diazocomplessi del tipo diazenico $[\text{M}]\text{-NH=NH}$, diazenidico $[\text{M}]\text{-NNH}_2$, idrazinico $[\text{M}]\text{-NH}_2\text{NH}_2$ accanto a complessi del tipo diazoto $[\text{M}]\text{-N}_2$. Recentemente l'attenzione è stata rivolta a complessi con diazoalcani come leganti realizzando la sintesi di complessi di rutenio con ciclopentadiene (Cp) e tris(pirazolil)borato (Tp) come leganti di supporto. È in questo contesto che si inserisce il mio lavoro di tesi che aveva come obiettivo la preparazione e la caratterizzazione di nuovi diazoalcano-complessi di rutenio e osmio stabilizzati da leganti arenici tipo $\eta^6\text{-}p\text{-cimene}$ ed $\eta^6\text{-benzene}$ e da leganti fosfinici usando diazoalcani quali 9-diazofluorene, fenil-paratolil-diazometano e fenil-4-piridil-diazometano.

Lo studio della loro reattività avrebbe poi dovuto completare questo lavoro.

2. Parte sperimentale

2.1 Reagenti

Tutti i reagenti utilizzati sono prodotti commerciali (Aldrich, Fluka) del massimo grado di purezza e, se non specificato diversamente, sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni.

I composti OsO_4 e $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sono prodotti della ditta "Pressure Chemical" (USA).

I setacci molecolari 4Å (Carlo Erba) sono stati attivati per riscaldamento sotto vuoto a 130°C/24h.

La resina a scambio ionico DOWEX 50WX4-50 è un prodotto Aldrich ed è una resina stirenica con gruppi scambiatori paratoluensolfonici.

2.2 Solventi

Tutti i solventi utilizzati sono stati preventivamente purificati, disaerati ed anidrificati con i metodi standard di seguito descritti e successivamente conservati in atmosfera inerte.

I solventi deuterati per spettroscopia NMR sono prodotti "Cortec" (Parigi) e sono stati conservati anidri su setacci molecolari 4Å.



L'etanolo è stato anidrificato riscaldandolo a riflusso su CaH_2 per 24 ore, successivamente distillato frazionatamente e conservato su setacci molecolari 3Å.



Il cloruro di metilene è stato anidrificato riscaldandolo a riflusso per 5 ore su P_2O_5 , successivamente distillato frazionatamente e conservato al riparo dalla luce.



Il toluene è stato anidrificato e purificato a riflusso su sodio/benzofenone fino a persistenza della colorazione bruna quindi distillato frazionatamente e conservato su setacci molecolari 4Å al riparo dalla luce.

2.3 Strumentazione

Gli spettri infrarossi sono stati registrati utilizzando lo spettrofotometro della ditta “Perkin-Elmer” modello “Spectrum One” del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi. Le misure sui campioni solidi sono state eseguite preparando pastiglie di KBr.

Gli spettri NMR sono stati ottenuti utilizzando lo strumento Bruker modello AVANCE 300 del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi. Per i protoni il valore di *chemical shift* è riferito al tetrametilsilano (TMS), usato come standard interno. Gli spettri disaccoppiati del fosforo, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, sono stati ottenuti impiegando come riferimento esterno soluzioni di H_3PO_4 all’85% in H_2O .

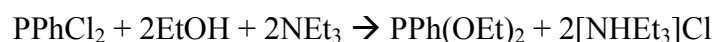
Nell’attribuire il *chemical shift* si è seguita la convenzione di assegnare segno positivo ai segnali posti a campi bassi rispetto al riferimento.

Le analisi elementari (C,H, N, Cl) sono state eseguite presso il laboratorio di microanalisi del Dipartimento di Scienze Farmaceutiche dell’Università di Padova.

2.4 Preparazione dei leganti

PPh(OEt)₂

La fenildietossifosfina è stata preparata seguendo la metodologia descritta da Rabinowitz e Pellon^{26a} secondo la reazione:



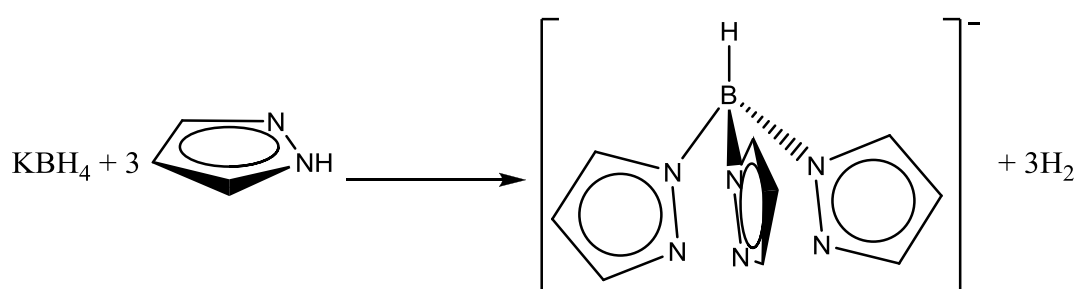
La sintesi viene effettuata in un pallone da tre litri a quattro colli munito di agitatore meccanico, termometro, imbuto gocciolatore, entrata e uscita N_2 .

Nel pallone si pongono 210 mL (3,6 mol) di etanolo, 446 mL (3,6 mol) di NEt_3 e 1,5 L di esano anidro. Mantenendo la temperatura al di sotto di $10\text{ }^\circ\text{C}$ con un bagno di acetone raffreddato con azoto liquido, si aggiungono goccia a goccia sotto energica agitazione 210 mL (1,5 mol) di PPhCl_2 . Si nota, fin dall'inizio, la formazione di un solido bianco dovuta alla precipitazione del sale di ammonio $[\text{NHEt}_3]\text{Cl}$. Terminata l'aggiunta della PPhCl_2 , si toglie il bagno refrigerante mantenendo per altre 2 ore l'agitazione al fine di terminare l'esterificazione. Si trasferisce la soluzione in un pallone da tre litri mediante sifone filtrante, lavando il sale d'ammonio con quattro porzioni da 250 mL di *n*-esano. La soluzione e gli estratti vengono prima distillati frazionatamente su colonna Vigreux a pressione atmosferica sino all'esaurimento dell'esano e successivamente il residuo viene distillato a pressione ridotta. Si raccoglie la frazione che passa intorno ai $75\text{ }^\circ\text{C}$ (0,1 mbar di pressione), ottenendo la fosfina ad una purezza sufficiente.

Resa $\geq 80\%$.

Tris(pirazolil)borato di potassio (Ktp) $\text{K}[(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3\text{BH}]$

Il tris(pirazolil)borato di potassio è stato sintetizzato utilizzando un metodo riportato in letteratura, secondo la seguente reazione^{26b}:



Diazoalcani

I diazoalcani utilizzati in questo lavoro di tesi sono di seguito schematizzati (Figura 20). Sono stati ottenuti per ossidazione dei corrispondenti idrazoni con HgO seguendo i metodi riportati in letteratura²⁷ successivamente descritti.

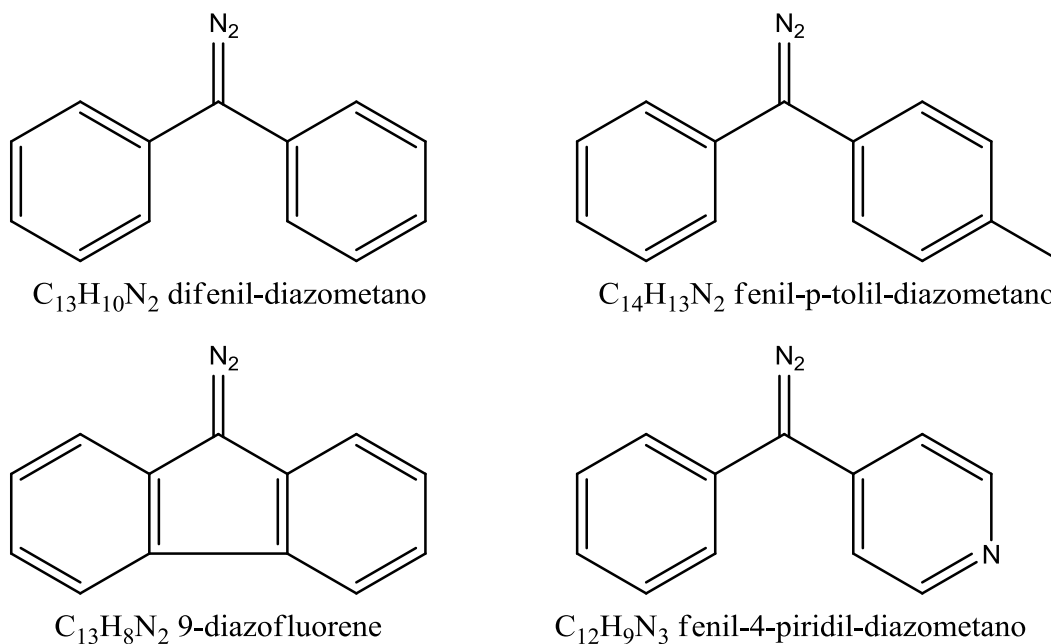
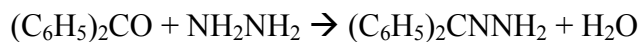


Figura 20

Benzofenone idrazone [(C₆H₅)₂CNNH₂]

Il benzofenone idrazone è stato preparato trattando il benzofenone con idrazina, come riportato nella seguente reazione:



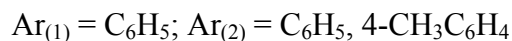
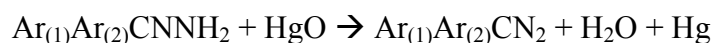
In un pallone da 250 mL a tre colli munito di refrigerante a bolle, agitatore magnetico, entrata ed uscita N₂ si introducono 20 g (0,11 mol) di (C₆H₅)₂CO in 40 mL di EtOH anidro e 21,98 g (0,44 mol) di idrazina monoidrata. La miscela risultante è riscaldata a riflusso per 10 ore. Terminato il riscaldamento, si raffredda il tutto in ghiaccio, ottenendo dei cristalli bianchi dell'idrazone desiderato.

Resa ≥ 80%

Analoghe sono le sintesi degli idrazoni [(4-CH₃C₆H₄)(C₆H₅)CNNH₂], [C₁₃H₈NNH₂] e [(C₆H₅)(4-C₅H₄N)CNNH₂] ottenuti con rese superiori all'80%.

Difenil-diazometano [(C₆H₅)₂CN₂]; fenil-*p*-tolil-diazometano [(4-CH₃C₆H₄)(C₆H₅)CN₂]

Il prodotto è stato preparato secondo la seguente reazione:

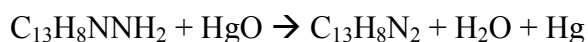


In un pallone da 250 mL ad un collo si introducono 0,1 moli dell'opportuno idrazone, 0,1 moli di HgO (ossido di mercurio giallo) e 100 mL di etere di petrolio (40-60°). La sospensione, posta sotto vigorosa agitazione per 6 ore, viene filtrata su carta. L'etere viene evaporato a pressione ridotta ottenendo un prodotto cristallino che fonde a temperatura ambiente. Il solido risulta comunque sufficientemente puro da poter evitare ulteriori purificazioni.

Resa \geq 65%

9-diazofluorene [C₁₃H₈ N₂]

Il 9-diazofluorene è stato preparato secondo la seguente reazione:



In un pallone ad un collo da 150 mL si introducono 10 g di fluorenidrazone (52 mmol), 20 g (93 mmol) di mercurio ossido giallo (HgO), 5 g (36 mmol) di solfato di sodio anidro (Na₂SO₄), 40 mL di etere dietilico e con 1 mL di soluzione satura di KOH in etanolo come catalizzatore. La miscela risultante è agitata vigorosamente per 1 ora. Dopo filtrazione su carta, il solido viene lavato con tre aliquote da 10 mL di etere dietilico e la soluzione viene evaporata a pressione ridotta ottenendo un solido cristallino rosso/arancio.

Resa \geq 80%

Fenil-4-piridil-diazometano [(C₆H₅)(C₅H₄N)CN₂]

Questo diazoalcano è stato preparato seguendo il metodo riportato per il diazofluorene ma usando 5 g di fenil-piridil-idrazone (0,025 mol), 10 g di HgO (0,050 mol) e 3,6 g di Na₂SO₄ (0,025 mol)

finemente pestati in un mortaio e successivamente sospesi in 40 mL di etere etilico. Dopo un'ora di agitazione la miscela viene trattata come nel metodo sopra riportato per il 9-diazofluorene.

2.5 Preparazione dei complessi precursori

Tutte le sintesi sono state condotte in atmosfera inerte impiegando opportune tecniche di tipo "Schlenk"; come gas inerte è stato utilizzato azoto.

Una volta isolati, i prodotti sono risultati sufficientemente stabili da poter effettuare le operazioni di caratterizzazione all'aria e, solo a scopo cautelativo, sono stati conservati in freezer a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na₂OsCl₆

Il sale ammonico è stato preparato secondo un metodo riportato in letteratura²⁸.

ATTENZIONE: L'osmio tetrossido OsO₄ è molto tossico e pericoloso (in quanto può causare danni alla cornea e al tessuto polmonare a causa del forte potere ossidante e dell'alta volatilità). Va maneggiato sotto un'efficiente cappa aspirante indossando guanti e maschera di protezione.

In una beuta da 150 mL si pongono 10 g di FeCl₂ · 4H₂O (50 mmol), 1 g di OsO₄ (4 mmol) e 30 mL di HCl 12 M (0,36 mol). La miscela di reazione viene agitata e riscaldata a bagnomaria a 70 °C per 2 ore. La soluzione cambia colore passando da verde intenso a rosso-arancio. Si decanta il contenuto della beuta in un becker da 125 mL e si lava ulteriormente quest'ultima con 10 mL di HCl 12 M. Alla soluzione risultante sono aggiunti, sotto agitazione, 10 mL di soluzione di NH₄Cl al 20 % (0,04 mol) e la miscela ottenuta viene raffreddata in un bagno a ghiaccio. Il solido rosso formatosi, costituito da (NH₄)₂OsCl₆, viene lavato per decantazione con acqua fredda, filtrato su gooch, ulteriormente lavato con piccole aliquote di acqua e infine asciugato sotto vuoto.

In un becker si sciolgono 2,5 g (5,9 mmol) di (NH₄)₂OsCl₆ in 50 mL di acqua alla temperatura di 50-60 °C e la soluzione ottenuta viene fatta passare attraverso una colonna a scambio ionico riscaldata a 50-60 °C (contente una resina stirenica avente granulometria di 50/100 mesh con gruppi paratoluensolfonici "caricati" con NaCl).

La frazione gialla raccolta viene evaporata a pressione ridotta ottenendo un solido arancione.

$\text{Os}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})_2$

Questo complesso è stato preparato seguendo un metodo descritto in letteratura²⁹.

In un pallone a tre colli da 100 mL munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si pongono 2 g di Na_2OsCl_6 (4,45 mmol), 10 mL di R(-)- α -phellandrene (62,98 mmol) e 20 mL di etanolo assoluto e la miscela risultante viene posta a riflusso per 100 ore in atmosfera di argon. La risultante sospensione viene concentrata a metà volume mediante evaporazione del solvente a pressione ridotta e successivamente raffreddata a 0 °C per una notte. Il solido ottenuto viene filtrato su gooch e lavato con etanolo.

$\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})\text{P}[\text{P}=\text{P}(\text{OMe})_3, \text{P}(\text{OEt})_3, \text{PPh}(\text{OEt})_2, \text{PPh}_2\text{OEt}]$

In un pallone a tre colli munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si sciolgono 0,500 g (0,63 mmol) di $\text{Os}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})_2$ in 10 mL di cloruro di metilene e si aggiunge un eccesso (rapporto 1:6) dell'opportuno fosfito (3,78 mmol). La soluzione viene agitata a temperatura ambiente per 3 ore ed il solvente viene poi allontanato per evaporazione a pressione ridotta. Il solido rimasto viene trattato con *n*-esano (10 mL) sotto agitazione fino alla separazione di un solido giallo che viene filtrato ed essiccato sottovuoto. Resa $\geq 90\%$

$\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})\text{CO}$

In un pallone a tre colli munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita per gas e tappo forabile, si sciolgono 0,200 g (0,25 mmol) di $\text{Os}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})_2$ in 10 mL di cloruro di metilene. La soluzione posta in atmosfera di monossido di carbonio, viene agitata a temperatura ambiente per 3 ore ed il solvente viene poi allontanato per evaporazione a pressione ridotta. Il solido rimasto viene

trattato con *n*-esano (5 mL) sotto agitazione fino alla separazione di un solido giallo che viene filtrato ed essiccato sottovuoto. Resa $\geq 90\%$

OsCl₂(PPh₃)₃

Il complesso è stato preparato seguendo un metodo riportato in letteratura³⁰.

In un pallone da 1 L a un collo, si aggiungono 3 g di (NH₄)₂[OsCl₆] (6,8 mmol), 12,6 g di PPh₃ (48 mmol), 450 mL di ter-butanolo (1,1-dimetiletanolo) e 180 mL di acqua distillata.

La reazione è molto sensibile all'ossigeno atmosferico, perciò è necessario rimuovere l'ossigeno disciolto in soluzione attraverso un processo di disaerazione. Questo processo consiste in tre cicli di raffreddamento con azoto liquido e successivo riscaldamento a temperatura ambiente sotto vuoto. Durante il raffreddamento, i gas presenti nell'atmosfera di reazione, si disciolgono nel solvente fino alla completa saturazione (legge di Henry), l'applicazione del vuoto elimina tutti gli elementi volatili rimasti nell'ambiente. Il successivo processo di riscaldamento a temperatura ambiente permette una nuova ripartizione tra fase solida e vapore, l'applicazione del vuoto elimina i gas ripartiti nella fase vapore. Il vuoto è applicato ripetutamente fino alla completa fusione del solvente. I successivi cicli di raffreddamento riducono drasticamente la quantità di gas disciolti nel solvente.

La soluzione disaerata è posta a riflusso in atmosfera di argon finché non cambia colore da rosso a verde scuro (richiede dai 3 ai 5 giorni).

Si raffredda il tutto a temperatura ambiente e si filtra su gooch, si lava il filtrato prima con quattro aliquote da 25 mL di etanolo assoluto e poi con 50 mL di *n*-esano, infine si secca il prodotto sotto vuoto.

Resa $\geq 90\%$

OsClTp(PPh₃)₂

In un pallone a tre colli da 250 mL e munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si pongono 2 g di OsCl₂(PPh₃)₃ (1,9 mmol) e 0,485 g di KTp solido in 100 mL di

diclorometano. La soluzione risultante è lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 20 ore, poi viene trattata con 60 mL di n-esano e lasciata agitare per circa 90 minuti. L'aggiunta di n-esano causa la precipitazione del cloruro di potassio formatosi durante la reazione, che viene eliminato attraverso filtrazione su carta. La soluzione risultante viene concentrata evaporando il solvente a pressione ridotta fino ad un volume di circa 40 mL. Lentamente si separa dalla soluzione un solido giallo che dopo alcune ore (3-5) viene filtrato su gooch e seccato sotto vuoto.

Resa \geq 80%

OsClTp(PPh₃)[P(OMe)₃]

In un pallone a tre colli da 100 mL munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si introducono 1,5 g di OsClTp(PPh₃)₂ (1,5 mmol) con 40 mL di toluene ed un eccesso di P(OMe)₃ (15 mmol; 1,8 mL). La miscela di reazione è posta a riflusso per 4 ore. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene ripreso con 2 mL di etanolo. Molto lentamente si separa dalla soluzione un solido verde che viene filtrato e seccato sotto vuoto.

Resa \geq 75%

OsHTp(PPh₃)[P(OMe)₃]

In un pallone a tre colli munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si introducono 0,400 g di OsClTp(PPh₃)₂ (0,52 mmol) in 20 mL di EtOH ed un eccesso (1:20) di NaBH₄ (10,4 mol). La miscela di reazione è posta a riflusso per 2 ore. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e il residuo viene ripreso con 3 aliquote di benzene e filtrato su colonnina di cellulosa. Il filtrato viene quindi concentrato e ripreso in 2 mL di EtOH cui segue la precipitazione dell'idruro che viene filtrato, essiccato e pesato.

Resa \geq 75%

$\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2$

In un pallone a tre colli da 250 mL munito di ancorotta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si pongono 2 g di $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (8,8 mmol), 10 mL di 1,3-cicloesadiene (0,06 mol) e 100 mL di etanolo assoluto. La miscela risultante viene posta a riflusso per 4 ore in atmosfera di azoto. Il precipitato marrone che si forma viene filtrato e lavato con metanolo.

Resa $\geq 80\%$

$\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{P}$ [P = PPh(OEt)₂]

In un pallone a tre colli munito di ancorotta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si sciolgono 0,600 g (1,20 mmol) di $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2$ in 30 mL di cloruro di metilene e si aggiunge un eccesso (rapporto 1:6) dell'opportuno fosfito (7,20 mmol). La soluzione eterogenea risultante viene agitata a temperatura ambiente per 3 ore e successivamente il solvente viene rimosso a pressione ridotta. Il residuo viene ripreso in 5 mL di n-esano, filtrato e lavato.

Resa $\geq 95\%$

$\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{CO}$

In un pallone a tre colli munito di ancorotta magnetica, entrata e uscita per gas e tappo forabile, si sciolgono 0,500 g (1,00 mmol) di $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2$ in 25 mL di cloruro di metilene e si pone la miscela in atmosfera di monossido di carbonio. La soluzione viene agitata a temperatura ambiente per 24 ore e il solido formatosi filtrato e seccato sotto vuoto.

Resa $\geq 90\%$

2.6 Sintesi dei nuovi complessi

(1) $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})\{\text{N}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\}(\text{PPh}(\text{OEt})_2)]\text{BPh}_4$

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di ancoretta magnetica, entrata/uscita N_2 e tappo forabile, si pongono 0,100 g del complesso $\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})\text{PPh}(\text{OEt})_2$ (0,169 mmol), un eccesso 1:3 di fenil-*p*-tolil-diazometano (0,506 mmol; 0,105 g) ed un eccesso 1:2 di NaBPh_4 (0,337 mmol; 0,115 g). Si aggiungono 4 mL di etanolo anidro e si lascia reagire sotto vigorosa agitazione per 4 ore. Si filtra il prodotto formatosi su gooch e si cristallizza da EtOH.

Resa $\geq 85\%$

Analisi elementare

Calcolato: %C = 64,17%; %H = 5,66%; %N = 2,58%

Trovato: %C = 64,41%; %H = 5,54%; %N = 2,45%

(2) $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CC}_{12}\text{H}_8$

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di ancoretta magnetica, entrata/uscita N_2 e tappo forabile, si pongono 0,100 g del complesso $\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})(\text{P}(\text{OMe})_3)$ (0,193 mmol), un eccesso 1:3 di diazofluorene (0,578 mmol; 0,111 g) ed un eccesso 1:2 di NaBPh_4 (0,385 mmol; 0,132 g). Si aggiungono 4 mL di etanolo anidro e si lascia reagire sotto vigorosa agitazione per 24 ore. Si concentra a piccolo volume, si filtra su gooch il solido ottenuto lavando con poco EtOH freddo e si cristallizza da n-esano.

Resa $\geq 35\%$

Analisi elementare

Calcolato: %C = 87,23%; %H = 5,06%; %N = 7,82%

Trovato: %C = 87,43%; %H = 5,12%; %N = 7,63%

(3) $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})\{\text{N}_2\text{C}(\text{H})(\text{COOEt})\}(\text{PPh}(\text{OEt})_2)]\text{BPh}_4$

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di ancoretta magnetica, entrata/uscita N_2 e tappo forabile, si pongono 0,100 g del complesso $\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})(\text{PPh}(\text{OEt})_2)$ (0,169 mmol), un eccesso 1:4 di etil-diazoacetato (0,676 mmol; 71 μL) ed un eccesso 1:2 di NaBPh_4 (0,338 mmol; 0,115 g). Si aggiungono 10 mL di etanolo anidro e si lascia reagire sotto vigorosa agitazione per 5 ore. Si concentra a piccolo volume, si filtra su gooch il solido ottenuto e si cristallizza da EtOH.

Resa: $\geq 45\%$

Analisi elementare

Calcolato: %C = 58,15%; %H = 5,59%; %N = 2,83%

Trovato: %C = 58,01%; %H = 5,65%; %N = 2,69%

(4) $[\text{OsCl}(\eta^2\text{-CH}_2\text{=CH}_2)(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})(\text{PPh}(\text{OEt})_2)]\text{BPh}_4$

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di ancoretta magnetica, entrata/uscita N_2 e tappo forabile, si pongono 0,100g del complesso $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})\{\text{N}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\}(\text{PPh}(\text{OEt})_2)]\text{BPh}_4$ (**1**) (0,092 mmol) in 7mL di cloruro di metilene e si pone la soluzione in atmosfera di etilene. Si lascia reagire sotto vigorosa agitazione per 3 ore, si evapora il solvente e si riprende con pochi mL di EtOH e un eccesso di NaBPh_4 (0,184 mmol; 0,063 g). Il solido ottenuto si filtra su gooch e si cristallizza da CH_2Cl_2 ed EtOH.

Resa $\geq 55\%$

Analisi elementare

Calcolato: %C = 61,33%; %H = 6,13%

Trovato: %C = 61,07%; %H = 6,04%

(5) [OsCl(=C(CH₂Ph)OEt)(η^6 -*p*-cimene)(PPh(OEt)₂)]BPh₄

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di ancoretta magnetica, entrata/uscita N₂ e tappo forabile, si pongono 0,100 g del complesso [OsCl(η^6 -*p*-cimene){N₂C(ph)(*p*-tolil)}(PPh(OEt)₂)]BPh₄ (**1**) (0,092 mmol) disciolto in una miscela formata da 3 mL di cloruro di metilene e 3 mL di etanolo anidro. Si aggiunge un eccesso di Ph-C≡CH (0,273 mmol; 0,030 μ L) e si lascia reagire sotto vigorosa agitazione per 3 ore. Il solvente è rimosso per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato con 2 mL di EtOH contenente un eccesso di NaBPh₄ (0,184 mmol; 0,063 g). Un solido giallo si separa dalla soluzione risultate che viene filtrato e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed EtOH.

Resa \geq 75%

Analisi elementare

Calcolato: %C = 63,18%; %H = 6,09%

Trovato: %C = 62,97%; %H = 6,17%

(6) [OsCl(η^6 -*p*-cimene)(η^1 -NC₅H₄C(Ph)N₂)(PPh(OEt)₂)]BPh₄

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di ancoretta magnetica, entrata/uscita N₂ e tappo forabile, si pongono 0,100g del complesso OsCl₂(η^6 -*p*-cimene)PPh(OEt)₂ (0,169 mmol), un eccesso di fenil-4-piridil-diazometano (0,507 mmol; 0,099 g) ed un eccesso di NaBPh₄ (0,337 mmol; 0,115 g). Si aggiungono 4 mL di etanolo anidro e si lascia reagire sotto vigorosa agitazione per 24 ore. Si filtra il solido formatosi su gooch cristallizzandolo con EtOH.

Resa \geq 95%

Analisi elementare

Calcolato: %C = 51,02 %; %H = 5,08 %; %N = 5,58 %

Trovato: %C = 51,24 %; %H = 5,00 %; %N = 5,42 %

(7) $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\{\text{N}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\}(\text{PPh}(\text{OEt})_2)]\text{BPh}_4$

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di ancoretta magnetica, entrata/uscita N_2 e tappo forabile, si pongono 0,100g del complesso $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PPh}(\text{OEt})_2)$ (0,223 mmol) disciolto in 3mL di etanolo anidro. Si aggiunge un eccesso di fenil-*p*-tolil-diazometano (0,669 mmol; 0,139 g) ed un eccesso di NaBPh_4 (0,446 mmol; 0,153 g). Si lascia reagire sotto vigorosa agitazione per 24 ore, si concentra a metà volume e si filtra su gooch lavando il solido giallo ottenuto. Si cristallizza da EtOH.

Resa ≥ 90 %.

Analisi elementare

Calcolato: %C = 58,01 %; %H = 5,36 %; %N = 4,51 %

Trovato: %C = 57,82 %; %H = 5,25 %; %N = 4,61 %

(8) $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8\text{OC}_2\text{H}_5)]\text{BPh}_4$

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di ancoretta magnetica, entrata/uscita N_2 e tappo forabile, si pongono 0,100g del complesso $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})$ (0,360 mmol), un eccesso di diazofluorene (1,080 mmol; 0,207 g), un eccesso di NaBPh_4 (0,720 mmol; 0,246 g). e 5 mL di EtOH. Si lascia reagire sotto vigorosa agitazione per 4 ore. Si evapora il solvente, si riprende il solido con 2 mL di EtOH ed infine si filtra su gooch il solido ottenuto cristallizzandolo da CH_2Cl_2 ed EtOH.

Resa ≥ 55 %.

Analisi elementare

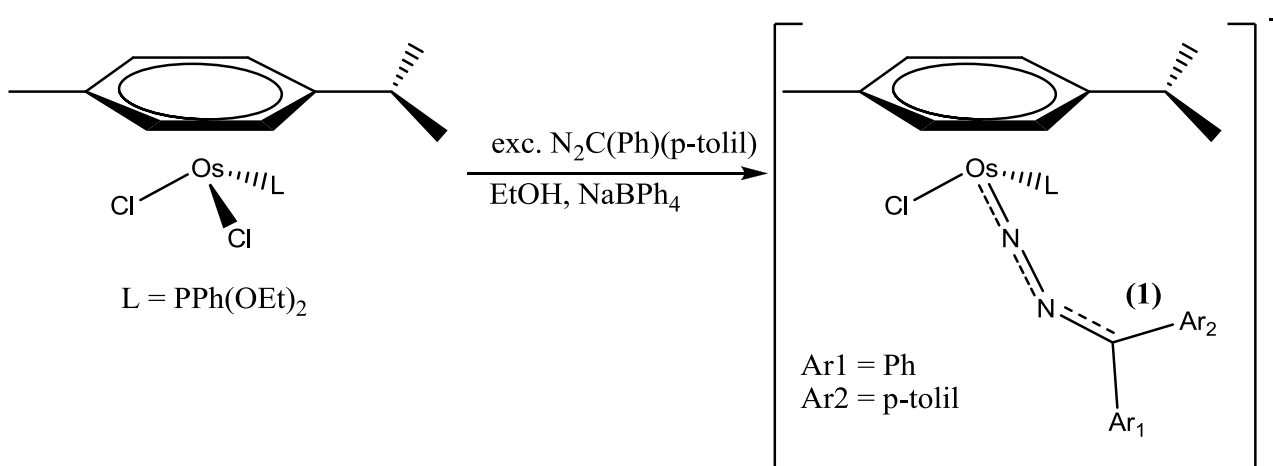
Calcolato: %C = 76,27 %; %H = 5,69 %

Trovato: %C = 76,04 %; %H = 5,77 %

3. Risultati e discussione

3.1 Diazoalcano complessi di osmio

Il complesso *p*-cimenico di osmio $\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})\text{PPh}(\text{OEt})_2$ reagisce con un eccesso di diazoalcano $\text{N}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolil})$ per dare il diazoalcano complesso $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})\{\text{N}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\}(\text{PPh}(\text{OEt})_2)]^+$ (**1**) che è stato isolato come sale di tetrafenilborato e caratterizzato (Schema 1).



Schema 1

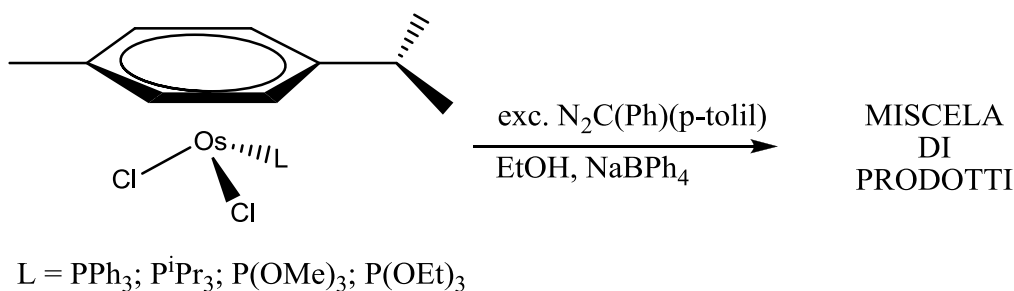
La reazione procede con la sostituzione di un legante cloruro con un diazoalcano portando alla formazione del corrispondente diazocomplesso (**1**) che è stato isolato con buone rese e caratterizzato.

Cruciale per il successo della sintesi sembra essere la presenza del sale NaBPh_4 che non solo fa precipitare il complesso finale come sale di tetrafenilborato, ma favorisce la sostituzione del legante cloruro da parte del legante azotato.

La reazione del complesso (**1**) con il legante fosfinico $\text{PPh}(\text{OEt})_2$ ci ha spinto a tentare la sintesi dello stesso complesso con altre fosfine come PPh_3 e P^iPr_3 o fosfiti come $\text{P}(\text{OMe})_3$ o $\text{P}(\text{OEt})_3$ con l'obiettivo di capire l'eventuale influenza del legante fosfinico sulle proprietà del legante diazoalcano.

Sorprendentemente i complessi $\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})\text{L}$ contenenti una fosfina diversa dalla $\text{PPh}(\text{OEt})_2$ non portano alla formazione di diazoalcano complessi stabili.

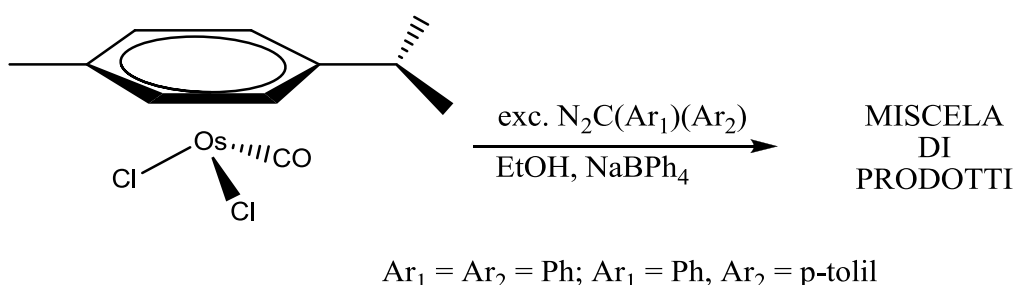
Anche se la reazione tra $\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})\text{L}$ e $\text{N}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolil})$ procede in presenza di NaBPh_4 con la formazione di un solido di colore bruno, il prodotto non è l'aspettato diazoalcano complesso. Abbiamo anche cercato di caratterizzarli ma i dati spettroscopici indicano la presenza di più prodotti e solo di tracce di un diazoalcano complesso.



Schema 2

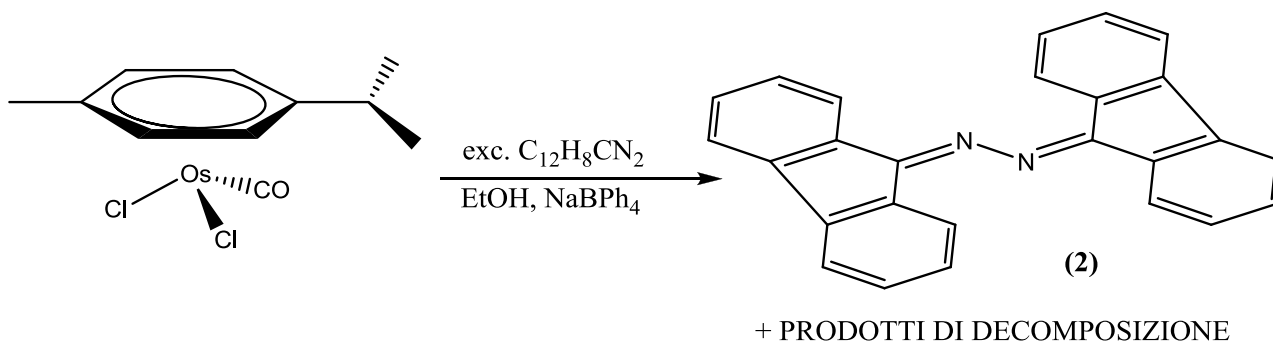
Sembra quindi che solo la fenildietossi fosfina sia in grado di stabilizzare un diazoalcano complesso sul frammento *p*-cimenico di osmio $\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})\text{L}$ con $\text{L}=\text{PPh}(\text{OEt})_2$.

Abbiamo anche studiato la reazione del complesso carbonilico $\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})(\text{CO})$ con diazoalcani per verificare se fosse stato possibile preparare complessi stabili col frammento carbonilico. Sfortunatamente anche in questo caso la reazione non porta a complessi stabili ma ad una miscela di difficile separazione.



Schema 3

Una eccezione si ha però con il diazofluorene la cui reazione con il complesso $\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})(\text{CO})$ porta ad un solido arancione che è stato caratterizzato come azina $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CC}_{12}\text{H}_8$ (**2**) (Schema 4).

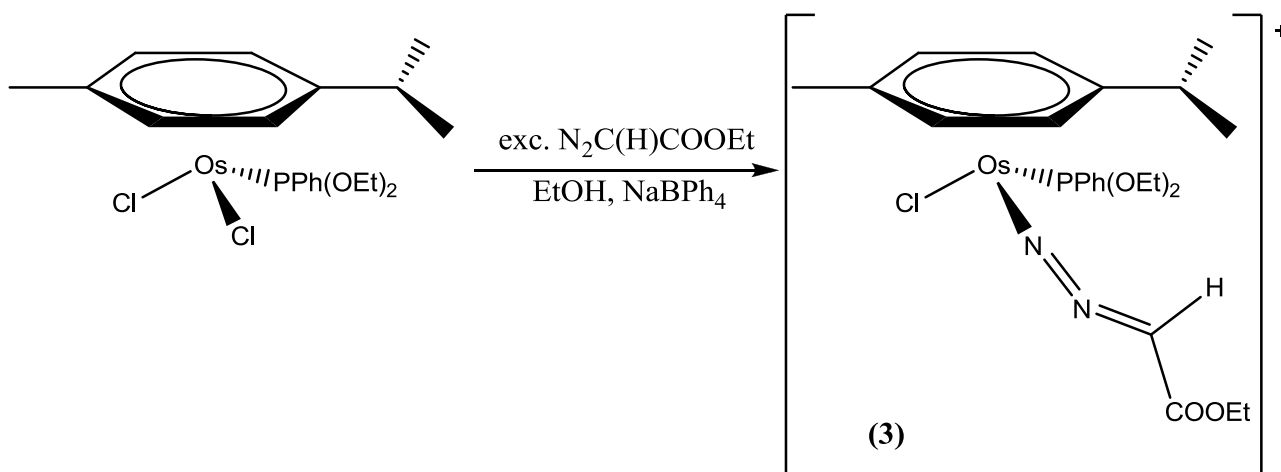


Schema 4

La reazione probabilmente procede con la coordinazione del diazofluorene sul frammento paracimeno portando al complesso $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})\{\text{N}_2\text{CC}_{12}\text{H}_8\}(\text{CO})]^+$ che però risulta instabile e perde azoto portando al carbene che, reagendo con un'altra molecola di diazoalcano, porta alla specie (**2**). La formazione del composto (**2**) potrebbe comunque seguire anche un diverso percorso di reazione che però deve implicare una qualche reazione con il complesso $\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})(\text{CO})$, che non risulta presente nella miscela finale di reazione.

Accanto al diazocomposto (**2**), il prodotto finale di reazione, contiene anche dei composti di osmio con *p*-cimene che abbiamo isolato ma che non siamo riusciti a purificare e caratterizzare. In realtà sembrano essere più prodotti di decomposizione che un unico complesso e pertanto non abbiamo proceduto ulteriormente.

La preparazione del complesso (**1**) con fenil-*p*-tolil diazoalcano come legante ci ha spinto a preparare altri complessi con differenti leganti diazo come il difenil-diazometano N_2CPh_2 , il fluorene $\text{N}_2\text{CC}_{13}\text{H}_8$ e l'etil-diazoacetato $\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. I risultati mostrano che l'unico complesso ottenibile allo stato solido con buone rese è stato l'etil-diazoacetato complesso $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})\{\text{N}_2\text{C}(\text{H})(\text{COOEt})\}(\text{PPh}(\text{OEt})_2)]\text{BPh}_4$ (**3**) come mostrato nello schema 5:



Schema 5

La reazione evidenzia che anche un diazoalcano mono-sostituito può coordinare al frammento *p*-cimenico di osmio portando ad un complesso stabile ed isolabile.

I nuovi diazoalcano-complessi **(1)** e **(3)** sono stati isolati allo stato solido e caratterizzati in base all'analisi elementare e alle proprietà spettroscopiche. Essi si presentano come solidi di colore giallo-arancio stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici polari nei quali si comportano come elettroliti 1:1. Lo spettro IR del complesso $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})\{\text{N}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\}(\text{PPh}(\text{OEt})_2)]\text{BPh}_4$ **(1)** mostra, accanto alle bande caratteristiche dei leganti ancillari, un assorbimento di media intensità a 1925 cm^{-1} attribuito alla νN_2 del legante diazo.

Lo spettro NMR protonico mostra quattro doppietti tra 5,66 e 5,47 ppm caratteristici del legante *p*-cimenico così come il multipletto a 2,45 ppm, il doppietto a 1,10 e 1,11 ppm e il singoletto a 2,04 ppm. Sullo spettro appare inoltre, accanto ai segnali della fosfina e dell'anione BPh_4^- , un singoletto a 2,39 ppm del sostituente metilico del gruppo *p*-tolile confermando così la presenza del legante diazoalcano.

Lo spettro del ^{31}P è un singoletto a 94,0 ppm in accordo con la formulazione proposta.

Lo spettro IR del complesso $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})\{\text{N}_2\text{C}(\text{H})(\text{COOEt})\}(\text{PPh}(\text{OEt})_2)]\text{BPh}_4$ **(3)** mostra una banda di media intensità a 1960 cm^{-1} attribuita alla νN_2 del diazoalcano a una a 1727 cm^{-1}

attribuita alla ν_{CO} del sostituente $-\text{COOEt}$. Lo spettro NMR protonico conferma la presenza del diazoalcano mostrando il caratteristico quartetto del CH_2 a 3,62 ppm e il tripletto del CH_3 a 1,38 ppm del sostituente etilico del gruppo $-\text{COOEt}$ del legante diazo. Nello spettro sono inoltre presenti i segnali del *p*-cimene, della fosfina e dell'anione BPh_4^- mentre lo spettro del ^{31}P è un singoletto *sharp* a 91,3 ppm in perfetto accordo con la formulazione proposta.

Il composto $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{CNNCC}_{12}\text{H}_8$ (**2**) è stato caratterizzato non solo in base ai dati analitici e spettroscopici (Tabella 1) ma anche in base alla struttura molecolare determinata mediante diffrazione ai raggi X e mostrata in Figura 21.

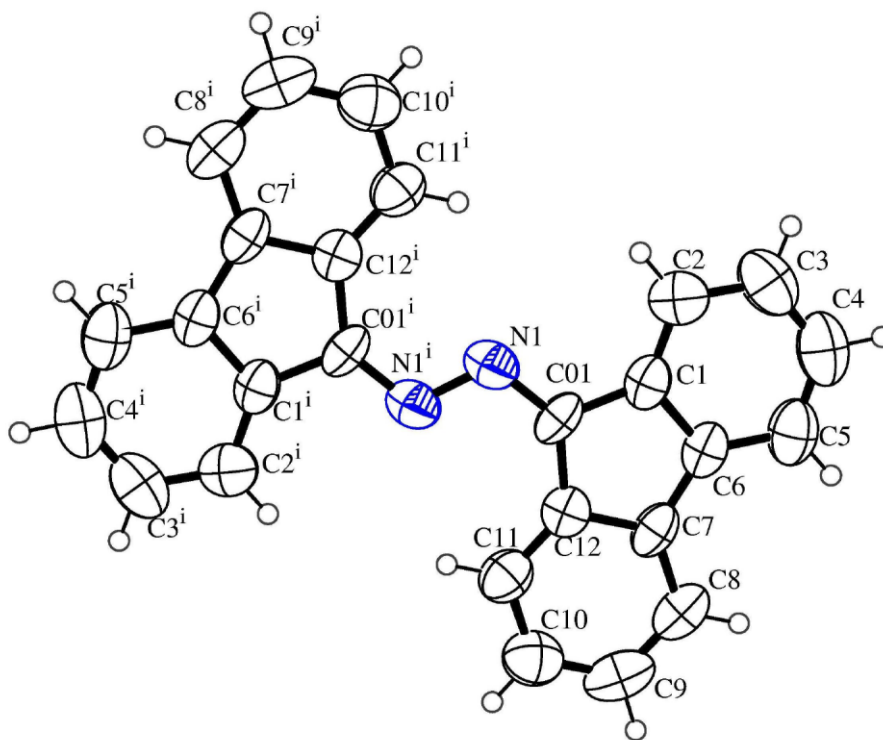
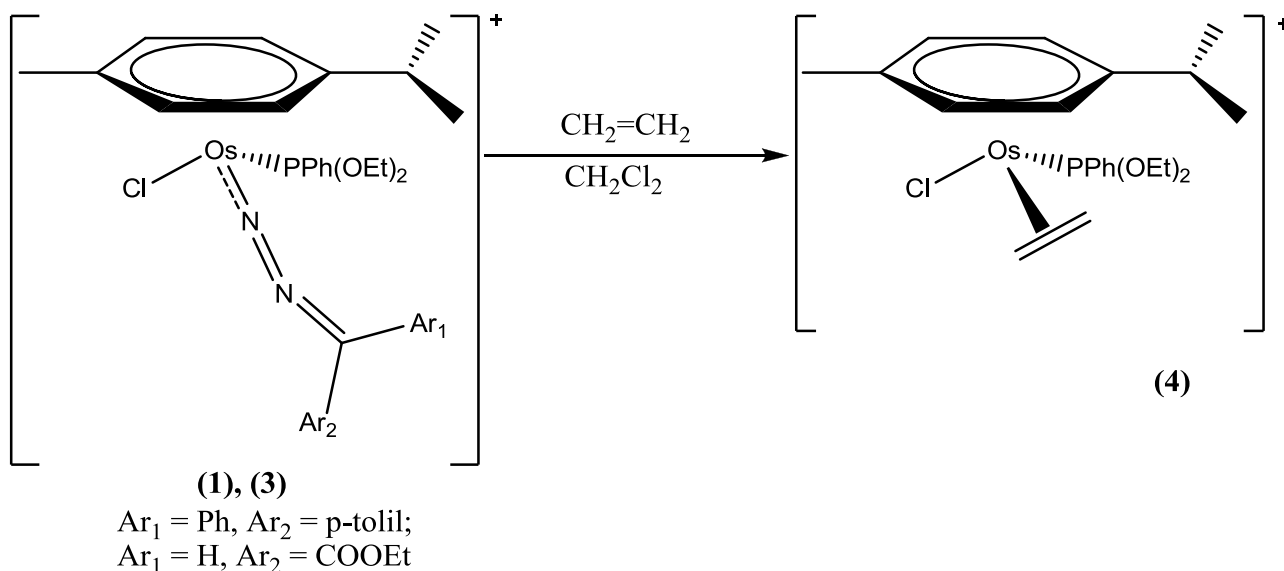


Figura 21: struttura ortep del composto $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{CNNCC}_{12}\text{H}_8$ (**2**)

Dei nuovi diazoalcano complessi di osmio (**1**) e (**3**) abbiamo iniziato a studiare la reattività in particolare verso alcheni e alchini per verificare se la reazione di cicloadizione tra il diazoalcano coordinato e il substrato insaturo potesse aver luogo. Sfortunatamente i risultati mostrano che i complessi reagiscono con etilene a pressione atmosferica e a temperatura ambiente per dare

l'etilene complesso $[\text{OsCl}(\eta^2\text{-CH}_2\text{=CH}_2)(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})(\text{PPh}(\text{OEt})_2)]\text{BPh}_4$ (**4**) che è stato isolato e caratterizzato (schema 6)

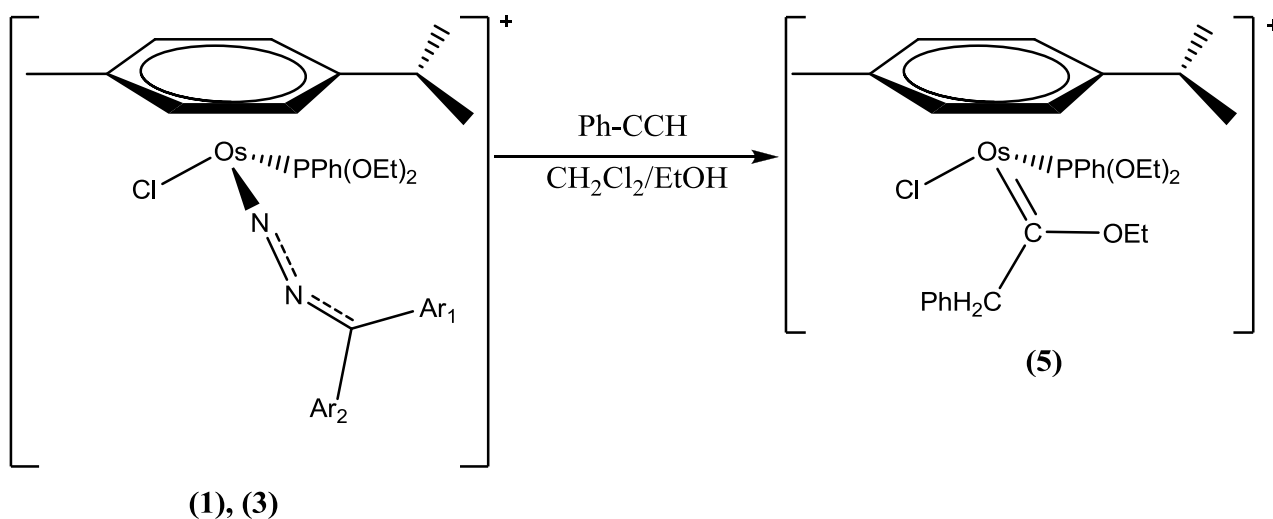


Schema 6

La reazione procede con la sostituzione del diazoalcano e nessuna evidenza della reazione di cicloaddizione è stata ottenuta nelle condizioni di reazione.

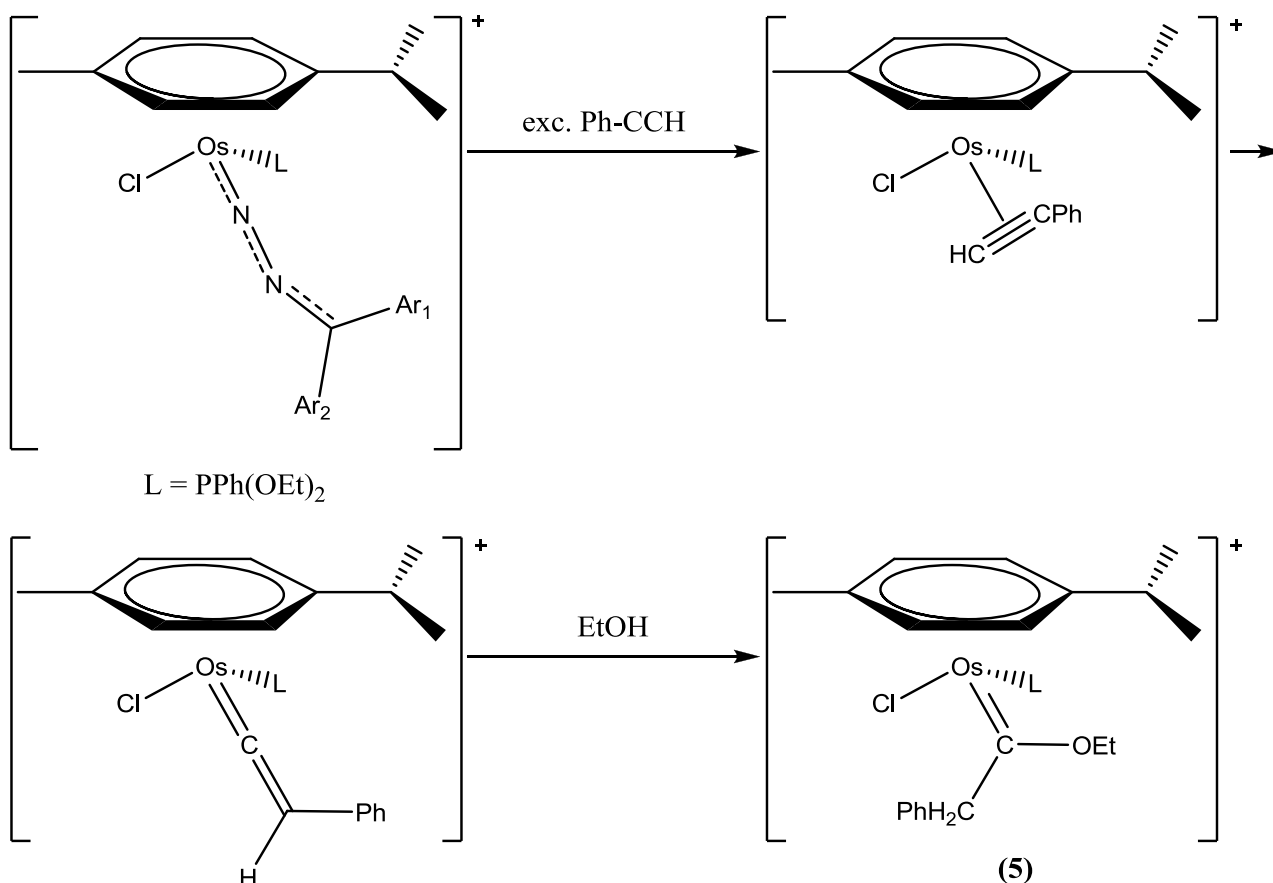
Abbiamo anche cambiato le condizioni di reazione (pressione, temperatura, solvente, tempo) ma il risultato non cambia portando sempre ed esclusivamente all'etilene complesso (**4**).

È stata quindi studiata la reazione dei diazoalcano complessi (**1**) e (**3**) con fenil-acetilene e osservato la formazione di un nuovo complesso carbenico che abbiamo caratterizzato come $[\text{OsCl}(\text{=C}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{OEt})(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})(\text{PPh}(\text{OEt})_2)]\text{BPh}_4$ (**5**) (schema 7).



Schema 7

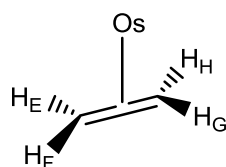
La formazione del carbene complesso **(5)** è piuttosto sorprendente ma può essere spiegata attraverso la reazione di sostituzione del diazoalcano da parte dell'acetilene con formazione di un η^2 -complesso. Questa specie è nota per essere instabile e tautomerizzare rapidamente per dare un complesso vinilidenico $[\text{OsCl}(\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})(\text{PPh}(\text{OEt})_2)]\text{BPh}_4$ (schema 8). Questo complesso può reagire con etanolo per dare il complesso carbenico finale **(5)**.



Schema 8

Questo percorso di reazione è confermato da risultati ottenuti precedentemente dal gruppo di ricerca³¹ che avevano evidenziato come un fenil-acetilene η^2 -coordinato tautomerizza ad un vinilidene complesso $[\text{Os}]=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ e che quest'ultimo può subire attacco nucleofilo sul carbonio carbenico C_α da parte dell'etanolo per dare l'etossi carbene (**5**).

I nuovi complessi con etilene (**4**) e con il carbene (**5**) sono stati isolati come solidi e caratterizzati con le usuali tecniche analitiche e spettroscopiche. In particolare lo spettro NMR protonico del complesso $[\text{OsCl}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})(\text{PPh(OEt)}_2)]\text{BPh}_4$ mostra due multipletti tra 3,11 e 4,24 ppm attribuibili ai protoni dell'etilene. Data la presenza del centro chirale essi risultano due a due magneticamente equivalenti e possono essere simulati usando un modello del tipo EFGHX (Schema 9) con $\text{X} = {}^{31}\text{P}$ con i parametri riportati in Tabella 1.



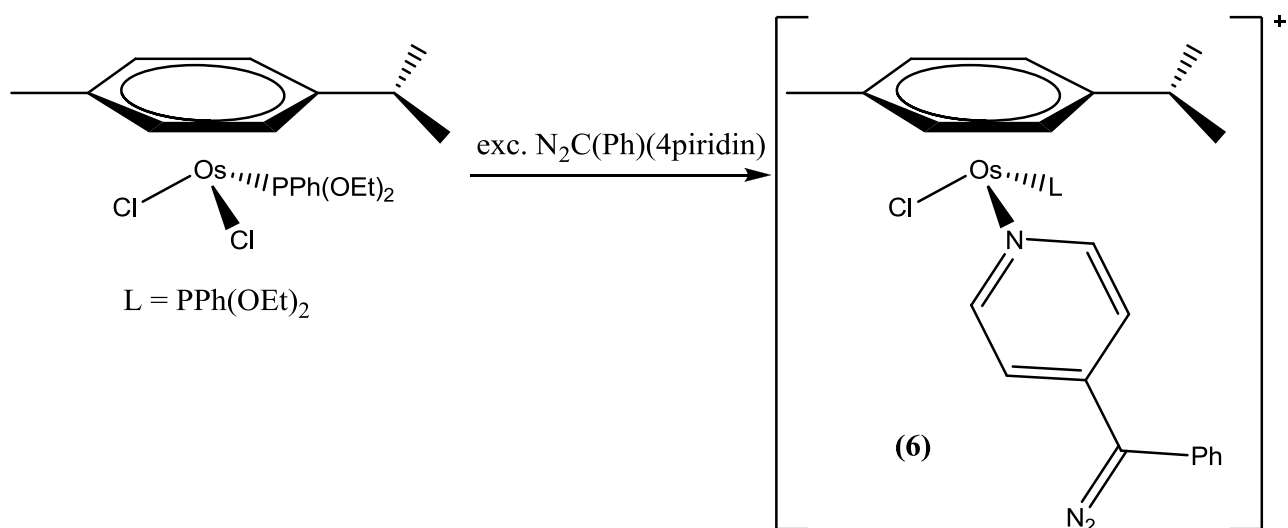
Schema 9

Il buon accordo tra lo spettro sperimentale e quello simulato conferma la presenza dell'etilene coordinato. Può essere anche osservato che lo spettro protonico cambia abbassando la temperatura ma, anche a -90°C , lo spettro sembra indicare che l'olefina sia ancora in rotazione e che solo a temperature ancora più basse si potrebbe arrivare ad una condizione di non-rotazione.

Nello spettro sono inoltre presenti i segnali dei protoni degli altri leganti mentre lo spettro del ^{31}P appare come un singoletto in perfetto accordo con la formulazione proposta.

Gli spettri NMR del ^1H e del ^{13}C del carbene complesso (**5**) sono esattamente gli stessi del complesso precedentemente preparato nel laboratorio dove ho svolto il tirocinio con un diverso metodo ad ulteriore conferma della formulazione proposta.

È stata infine studiata la reazione del complesso *p*-cimenico di osmio $\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-p-cimene})\text{PPh}(\text{OEt})_2$ con il fenil-4-piridil-diazoalcano $(\text{Ph})(4\text{-py})\text{CN}_2$ per verificare se si formava il corrispondente complesso. I risultati mostrano che la reazione procede lentamente portando alla fine ad un composto giallo che è stato caratterizzato come un piridil-diazoalcano complesso $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-p-cimene})\{(\eta^1\text{-4-NC}_5\text{H}_4)(\text{Ph})\text{CN}_2\}(\text{PPh}(\text{OEt})_2)]\text{BPh}_4$ (**6**) nel quale però è l'azoto piridinico ad essere coordinato al metallo (Schema 10).



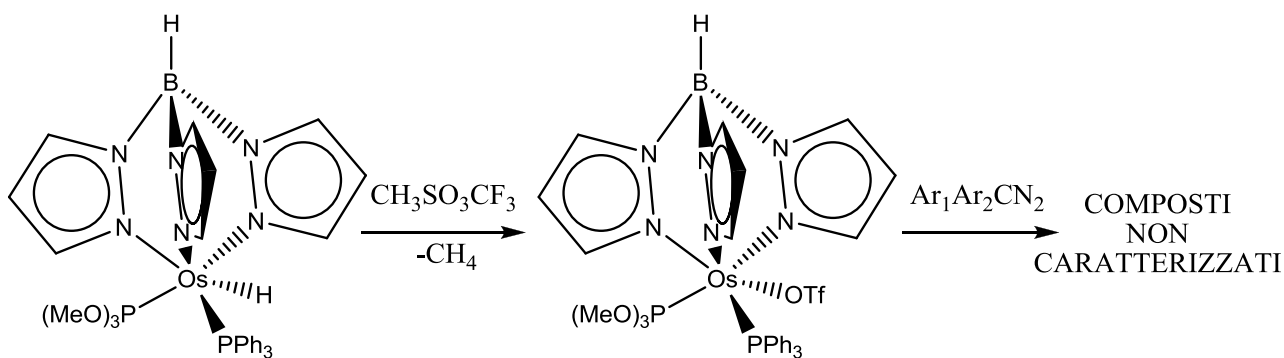
Schema 10

L'azoto piridinico sostituisce il cloro legato al metallo centrale per dare il complesso piridinico che mantiene il gruppo diazo libero.

Il complesso **(6)** è stato isolato come solido di colore giallo stabile all'aria e solubile nei comuni solventi organici polari nei quali si comporta come un elettrolita 1:1.

Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche confermano la formulazione proposta. In particolare lo spettro IR mostra una banda di media intensità a 2044 cm^{-1} attribuita al νN_2 del diazoalcano non coordinato. Lo spettro NMR protonico conferma la coordinazione della piridina mostrandone i segnali caratteristici. Nello spettro sono inoltre presenti i segnali dei leganti ancillari *p*-cimene, fosfina e BPh_4^- mentre il fosforo ^{31}P appare come un singoletto a 98,9 ppm, in accordo con la formulazione proposta.

Nell'ultimo periodo dell'internato di tesi abbiamo anche cercato di preparare diazoalcano complessi stabilizzati dal legante tris(priazolil)borato (Tp). Per questo abbiamo preparato il precursore $\text{OsHTp(PPh}_3\text{)P(OMe)}_3$ e lo abbiamo trattato con metil-triflato per ottenere il triflato complesso $\text{Os(k}^1\text{-OTf)Tp(PPh}_3\text{)P(OMe)}_3$. Soluzioni di questo complesso sono state trattate, in condizioni diverse, con diversi diazoalcani, come mostrato nello schema 11.



Schema 11

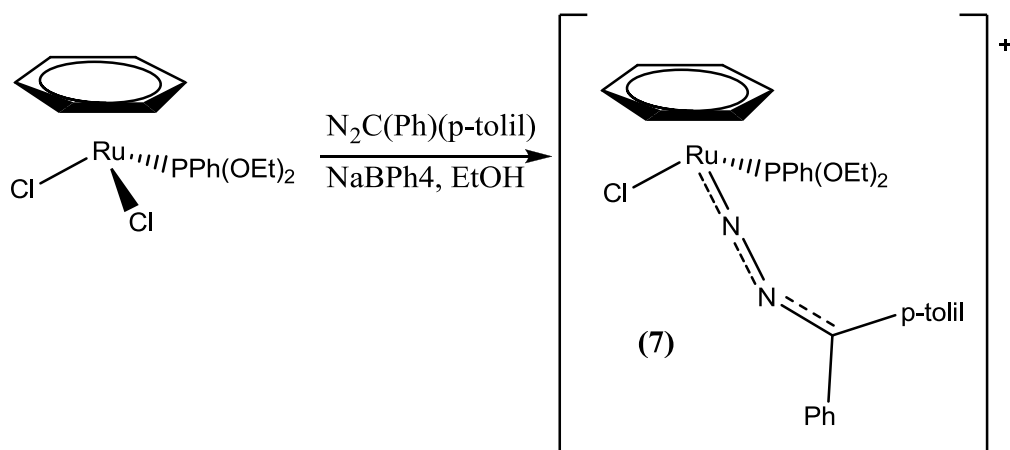
Sfortunatamente il prodotto ottenuto è un solido nel quale sono presenti più prodotti che non siamo stati in grado di separare e caratterizzare. I dati spettroscopici sembrano comunque escludere la formazione di un diazoalcano complesso.

Altri studi saranno quindi necessari per comprendere il decorso di queste reazioni.

3.2 Diazoalcano complessi di rutenio

I risultati ottenuti con l'osmio ci hanno spinto ad estendere questi gli sui diazoalcano-complessi al rutenio con l'obiettivo di verificare se frammenti "half-sandwich" di questo metallo erano in grado di stabilizzare diazoalcano derivati.

Abbiamo quindi preparato il complesso precursore con benzene $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{PPh}(\text{OEt})_2$ e studiato la sua reattività con vari diazoalcani. I risultati mostrano che il benzene-complesso reagisce con il fenil-*p*-tolil diazoalcano in presenza di NaBPh_4 per dare il diazoalcano complesso $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PPh}(\text{OEt})_2)\{\text{N}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\}]\text{BPh}_4$ (**7**) che è stato isolato e caratterizzato (Schema 12)

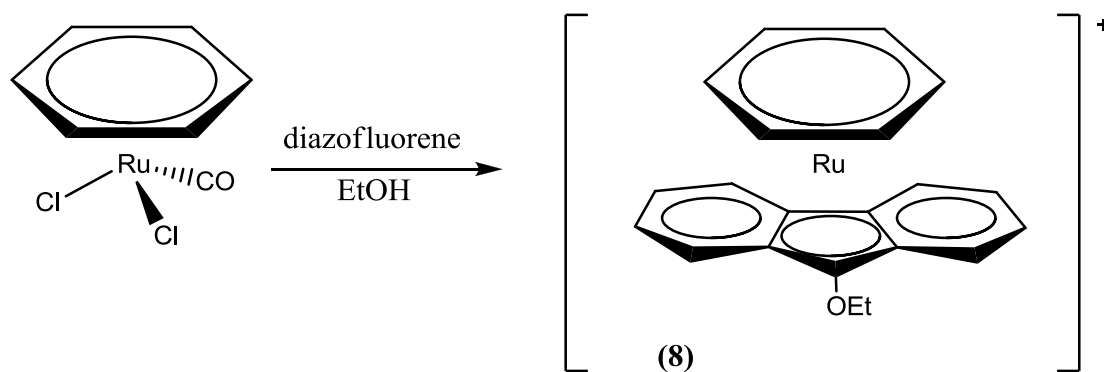


Schema 12

La reazione procede con la sostituzione del cloruro con il diazoalcano e formazione del corrispondente complesso (7). La reazione è favorita dal NaBPh₄ che non solo fa precipitare il prodotto finale ma facilita, data la presenza dello ione sodio, la sostituzione del legante cloruro.

Questo risultato ci ha portato a studiare il comportamento con diazoalcani anche di complessi diversi, in particolare quello contenente ossido di carbonio RuCl₂(η⁶-C₆H₆)(CO) per tentare di preparare diazoalcano complessi con leganti di supporto diversi dalla fosfina.

Sorprendentemente la reazione con il diazofluorene del complesso RuCl₂(η⁶-C₆H₆)(CO) procede con un cambiamento di colore della soluzione da bruno ad arancione e formazione di un solido che non contiene nè diazoalcano nè carbonile. Lo spettro NMR indica la presenza del benzene coordinato, del fluorene e di un gruppo etossilico. Un confronto con i dati di letteratura suggerisce che il complesso formatosi contenga un anello benzenico e uno etossi-fluorenilico come legante, del tipo [Ru(η⁶-C₆H₆)(η⁵-C₁₂H₈OEt)]BPh₄ (8).

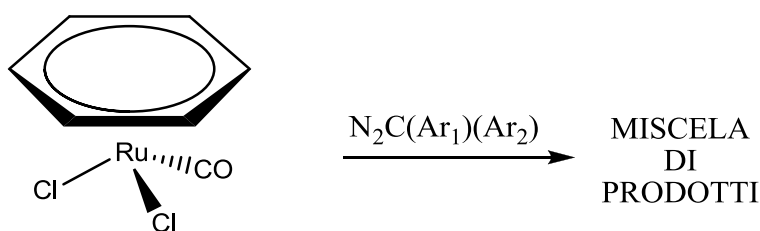


Schema 13

La formazione del complesso **(8)** probabilmente implica la coordinazione del diazofluorene, ma il relativo complesso $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{CN}_2)(\text{CO})]\text{BPh}_4$, probabilmente è instabile e perde facilmente azoto portando al corrispondente complesso carbenico che successivamente reagisce con l'etanolo usato come solvente.

Un percorso di reazione di questo tipo era stato precedentemente proposto dal gruppo di ricerca per spiegare la formazione del complesso analogo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})(\eta^5\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{OEt})(\text{CO})]\text{BPh}_4$ con *p*-cimene. Un meccanismo simile si può probabilmente proporre anche in questo caso.

Si può giungere alla conclusione che il complesso carbonilico $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})$ non permetta di preparare diazoalcano-complessi stabili. La reazione porta sempre a miscele di prodotti di difficile separazione con i comuni diazoalcani (Schema 14), mentre con il diazofluorene si ottiene il complesso a sandwich **(8)**.



Schema 14

Possiamo quindi concludere affermando che il frammento *half-sandwich* può portare alla formazione di diazoalcano-complessi stabili solo quando il legante di supporto è $\text{PPh}(\text{OEt})_2$ mentre

quando il legante è il carbonile si osserva una reazione con il diazofluorene che porta ad un nuovo complesso “sandwich” $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{OEt})]\text{BPh}_4$.

I nuovi complessi **(7)** e **(8)** sono stati isolati come sali di tetrafenilborato e risultano stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici polari nei quali si comportano come elettroliti 1:1.

Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche IR e NMR (tabella 1) confermano le formulazioni proposte.

In particolare, lo spettro IR del diazoalcano-complesso $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PPh}(\text{OEt})_2)\{\text{N}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\}]\text{BPh}_4$ **(7)** mostra una banda di media intensità a 1950 cm^{-1} attribuita alla νN_2 del diazoalcano coordinato.

Lo spettro NMR protonico conferma la formulazione proposta mostrando i segnali del sostituente *p*-tolilico del diazoalcano accanto ai segnali dei leganti ancillari quali il benzene e la fosfina e dell'anione BPh_4^- . Lo spettro del ^{31}P è un singoletto a $134,7\text{ ppm}$ mentre lo spettro del ^{13}C mostra i segnali caratteristici del diazoalcano e degli altri leganti, in accordo con la formulazione proposta.

Dei nuovi complessi di rutenio abbiamo anche iniziato lo studio della reattività, ma nessun risultato significativo è stato finora ottenuto. Saranno quindi necessari ulteriori studi per conoscerne le proprietà.

4. Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata realizzata la sintesi di nuovi diazoalcano-complessi di osmio stabilizzati dal frammento *p*-cimenico $\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})\text{L}$. Lo studio della loro reattività con alcheni ed alchini ha permesso la sintesi di nuovi derivati *half-sandwich* di osmio.

L'estensione di questi studi a complessi di rutenio ha anche portato alla preparazione di diazoalcano derivati di questo metallo e ad un nuovo complesso *sandwich* con un legante fluorenilico.

5. Bibliografia

- 1) a) J. Chatt, J.R. Dilworth, R.L. Richards, *Chem. Rev.* **1978**, 6, 589. b) J. M. Marsh, R.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 8351. c) R.D. Sanner, C.V. Senoff, T.C. McKenzie, R.E. Marsh, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 8358. d) R.N.F. Thornley, R.R Eady, D.J. Low, *Nature* **1978**, 272, 557. e) J. Chatt, L.M. Da Camara Pina, R.L. Richards Eds., “*New Trends in the Chemistry of the Nitrogen Fixation*”, Academic Press: London, **1980**. f) W.D.P. Steward, J. R. Gallon Eds., “*Nitrogen Fixation*”, Academic Press: London, **1981**. g) J.R., Dilworth, R.L. Richards, in “*Comprehensive Organometallic Chemistry*”, G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, Eds. Pergamon Press: Oxford, **1982**, Vol. 8, p.1073. h) R.A. Henderson , G.J. Leigh, C.J. Pickett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, 27, 197. i) P.Pelikan, R.Boca, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, 55. l) W.J. Evans, T.A. Ulibarri, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6877. m) G.J. Leigh, *J. Sci. Prog. (Oxford)* **1989**, 291, 389. n) G.J. Leigh, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 177. o) R.R. Eady, G.J. Leigh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2739. p) K.D. Demadis, S.M. Malinak, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 4038.
- 2) A.L. Lehninger “*Biochimica*”, Ed. Zanichelli S.p.a. Bologna, **1979**
- 3) a) H. Zollinger, “*Diazo Chemistry II. Aliphatic and Organometallic Compound*”, Ed. VCH, **1995**. b) B.F.G. Johnson, B.L. Haymore, J.R. Dilworth in “*Comprehensive Coordination Chemistry*”, G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. Mc Cleverty Eds., Pergamon Press : Oxford, U.K., **1987**, Vol. 2, p.130. c) R.A. Henderson, G.J. Leigh, C.J. Pickett *Adv. Inorg. chem. Radiochem.*,**1983**, 27, 197. d) D. Sellmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 64.
- 4) D. Sutton, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 995.
- 5) a) D. Sellmann, J. Sutter, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 460-469. b) T.A. George “*Homogeneous catalysis with metal phosphine complex*”, L.H. Pignolet, Ed. Plenum press:

- N.Y., **1983**. c) A.E. Shilov, “*Metal complexes biomimetic chemical reactions*”, Ed CRC: Boca Raton (USA), **1997**.
- 6) M. Dartiguenave, M.J. Menu, E. Deydier, Y. Dartiguenave, H. Siebald “*Crystal and molecular structures of transition metal complexes with N- and C-bonded diazoalkane ligands*”, *Coord. Chem Rev.* 178-180, **1998**, 623-663
- 7) a) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 84, **1975**, C2 b) W.A. Herrmann, G. Kriechbaum, M.L. Ziegler, P. Wulknitz, *Chem. Ber.* 114, **1981**, 276
- 8) a) K.D. Schramm, J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 100, **1978**, 2932. b) K.D. Schramm, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.* 19, **1980**, 2435. c) K.D. Schramm, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.* 19, **1980**, 1231
- 9) E. Gutierrez, A. Monge, M.C. Nicasio, M.L. Poveda, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* 116, **1994**, 791.
- 10) M. Cowie, S.J. Loeb, I.R. McKeer, *Organometallics* 5, **1986**, 854.
- 11) D.S. Glueck, J. Wu, F.J. Hollander, R.G. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* 113, **1992**, 2041.
- 12) W.A. Herrmann, G. Kriechbaum, M.L. Ziegler, P. Wulknitz, *Chem. Ber.* 114, **1981**, 276.
- 13) J. Wolf, L. Brandt, A. Fries, H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29, **1990**, 510.
- 14) L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt, M. Herberhold, A.F. Hill, U. Thewalt, B. Wolf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 408.
- 15) a) R.A. Head, P.B. Hitchcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1980**, 1150. b) H.M. Colquhoun, P.J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 1675.; H.M. Colquhoun, P.J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1980**, 879. c) R. Ben-Shoshan, J. Chatt, G.J. Leigh, W. Hussain, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1980**, 771.

- 16) T. Aoshima, T. Tamura, Y. Mizobe, M. Hidai, *J. Organomet. Chem.* 435, **1992**, 85.
- 17) G.L. Hillhouse, B.L. Haymore, *J. Am. Chem. Soc.* 104, **1982**, 1537.
- 18) M.H. Chisholm, K. Folting, J.C. Huffman, A.L. Ratermann, *Inorg. Chem.* 23, **1984**, 2303.
- 19) K.D. Schramm, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.* 19, **1980**, 2441
- 20) L. Messerle, M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* 102, **1980**, 7789.
- 21) L.K. Bell, W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, H. Pfisterer, M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* 240, **1982**, 381.
- 22) M.D. Curtis, L. Messerle, J.J. D'Errico, W.M. Butler, M.S. Hay, *Organometallics* 5, **1986**, 2283.
- 23) a) M.M. Bagga, P.E. Baikie, O.S. Mills, P.L. Pauson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1967**, 1106. b) P.E. Baikie, O.S. Mill, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1967**, 1228.
- 24) W.A. Herrmann, I. Schweizer, *Z. Naturforsch. Teil B:* 33, **1978**, 911.
- 25) D. Nucciarone, N.J. Taylor, A.J. Carty, *Organometallics* 5, **1986**, 2565.
- 26) a) R. Rabinowitz, J. Pellon, *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, 4623. b) S. Trofimenko, *Inorganic Synthesis*, **1970**, vol 12, 99-109.
- 27) a) C. D. Nenitzescu, E. Solomonica, *Organic Syntheses*, **1943**, 496-497. b) Palmer, Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1922**, 1361. c) L. I. Smith, K. L. Howard, *Organic Syntheses Collective*, **1955**, 351-352.
- 28) F. P. Dwyer, J. W. Hogarth, *Inorg. Synth*, **1957**, 5, 205-206.
- 29) J. A. Cabeza, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 573.

30) M. A. Esteruelas, A. Lledós, F. Maseras, M. Oliván, E. Oñate, M. A. Tajada, J. Tomàs,
Organometallics, **2003**, 2087-2096.

31) F. Costa, *Tesi di laurea*, Università Ca' Foscari di Venezia, A.A. **2008/2009**

6. Tabelle

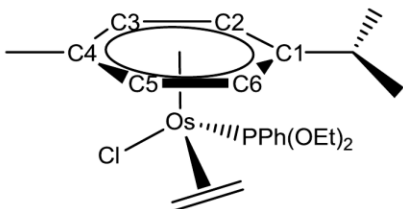
Tabella 1. Dati spettroscopici IR e NMR dei complessi

composto	IR ^a cm ⁻¹	assgnt	¹ H NMR ^b ppm	assgnt	spin syst	³¹ P{ ¹ H} NMR ^{b,c} ppm
1 [OsCl(η ⁶ - <i>p</i> -cymene){N ₂ C(Ph)(<i>p</i> -tolyl)}- {(PPh(OEt)) ₂ }]BPh ₄	1925 m	ν _{N2}	7.60-6.87 m 5.66 d 5.64 d 5.58 d 5.47 d 3.81 m 3.64 m 2.45 s 2.39 s 2.04 s 1.13 t 1.11 s 1.10 s	Ph Ph <i>p</i> -cymene CH ₂ CH ₃ <i>p</i> -tolyl CH CH ₃ <i>p</i> -cymene CH ₃ OEt CH ₃ <i>i</i> -Pr	A	94.07 s
2 C ₁₂ H ₈ N=NC ₁₂ H ₈			8.17 d 8.05 d 7.71-7.26 m	FLR		
3 [OsCl(η ⁶ - <i>p</i> -cymene){N=N=C(H)COOEt}- {(PPh(OEt)) ₂ }]BPh ₄	1960 m 1727 s	ν _{N2} ν _{CO}	8.00-6.87 m 5.88 d 5.57 d 5.37 d 4.76 d 4.26 m 3.98 m 3.62 q 2.47 m 1.92 s 1.38 m 1.19 d	Ph Ph <i>p</i> -cymene CH ₂ POEt CH ₂ COOEt CH CH ₃ <i>p</i> -cymene CH ₃ COOEt CH ₃ POEt CH ₃ <i>i</i> -Pr	A	91.32 s
4 [OsCl(η ⁶ - <i>p</i> -cymene)(η ² -CH ₂ =CH ₂){(PPh(OEt)) ₂ }]- BPh ₄			7.85-6.88 m 5.68 d 5.67 d 5.52 d	Ph Ph <i>p</i> -cymene	A	84.3 s

5.56 d									
5.31 d									
5.22 d									
2.97 d									
4.11 m	CH ₂								
4.03 m									
4.26 m									
3.90 m									
3.82									
2.54 m	CH								
2.12 s	CH ₃ <i>p</i> -cymene								
1.39 t	CH ₃ POEt								
1.32 t									
1.16 d	CH ₃ <i>i</i> -Pr								
1.14 d									
8.00-6.86 m	Ph							A	134.8 s
5.43 s	η ⁶ -C ₆ H ₆								
4.08 m	CH ₂								
2.40 s	CH ₃ <i>p</i> -tolyl								
1.32 t	CH ₃ POEt								
8.18-6.89 m	Ph								
5.09 s	η ⁶ -C ₆ H ₆								
4.43 q	CH ₂								
1.20 t	CH ₃								

^a In pastiglie di KBr. ^b In CD₂Cl₂ a 25 °C. ^c Si attribuisce segno positivo ai segnali posti a campi bassi rispetto al segnale dell'H₃PO₄ all'85%.

Tabella 2. Dati spettroscopici $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR

composto ^a	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ppm/Hz	assgnt
4 $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})(\eta^2\text{-CH}_2\text{=CH}_2)\{\text{PPh}(\text{OEt})_2\}]\text{BPh}_4$ 	165-122 m	Ph
	116.24 d	C1 <i>p</i> -cym
	$J_{\text{CP}} = 1.8$	
	104.06 s	C4
	91.65 d	C5
	$J_{\text{CP}} = 2.3$	
	90.37 d	C3
	$J_{\text{CP}} = 3.7$	
	86.57 d	C6
	$J_{\text{CP}} = 5.8$	
	81.22 d	C2
	$J_{\text{CP}} = 5.2$	
	66.96 d	CH ₂
	66.93 d	
	66.26 d	
	$J_{\text{CP}} = 11$	
	51.00 d	=CH ₂
	$J_{\text{CP}} = 1.5$	
30.74 s	CH	
21.95 s	CH ₃ <i>i</i> -Pr	
21.50 s		
17.31 s	CH ₃ <i>p</i> -cym	
16.31 d	CH ₃ POEt	
16.22 d		
7 $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\{\text{N}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolyl})\}\{\text{PPh}(\text{OEt})_2\}]\text{BPh}_4$	165-122 m	Ph
	90.39 s	$\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$
	65.22 d	CH ₂
	21.5 s	CH ₃ <i>p</i> -tolyl
	16.49 d d	CH ₃ POEt

^a In CD_2Cl_2 a 25 °C.

7. Figure in appendice

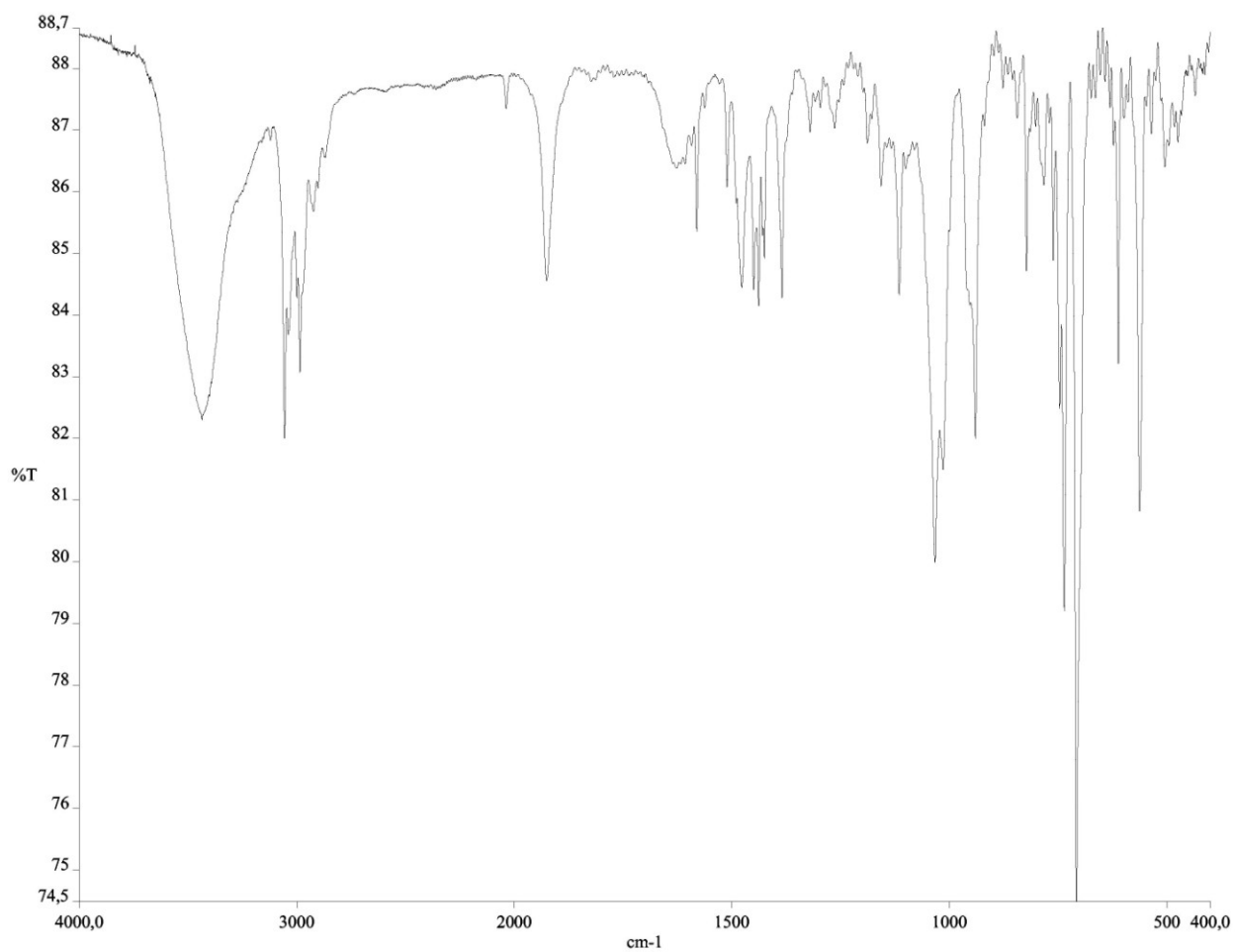


Figura 22: Spettro IR del complesso $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})\{\text{N}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\}(\text{PPh}(\text{OEt})_2)]\text{BPh}_4$ (1)

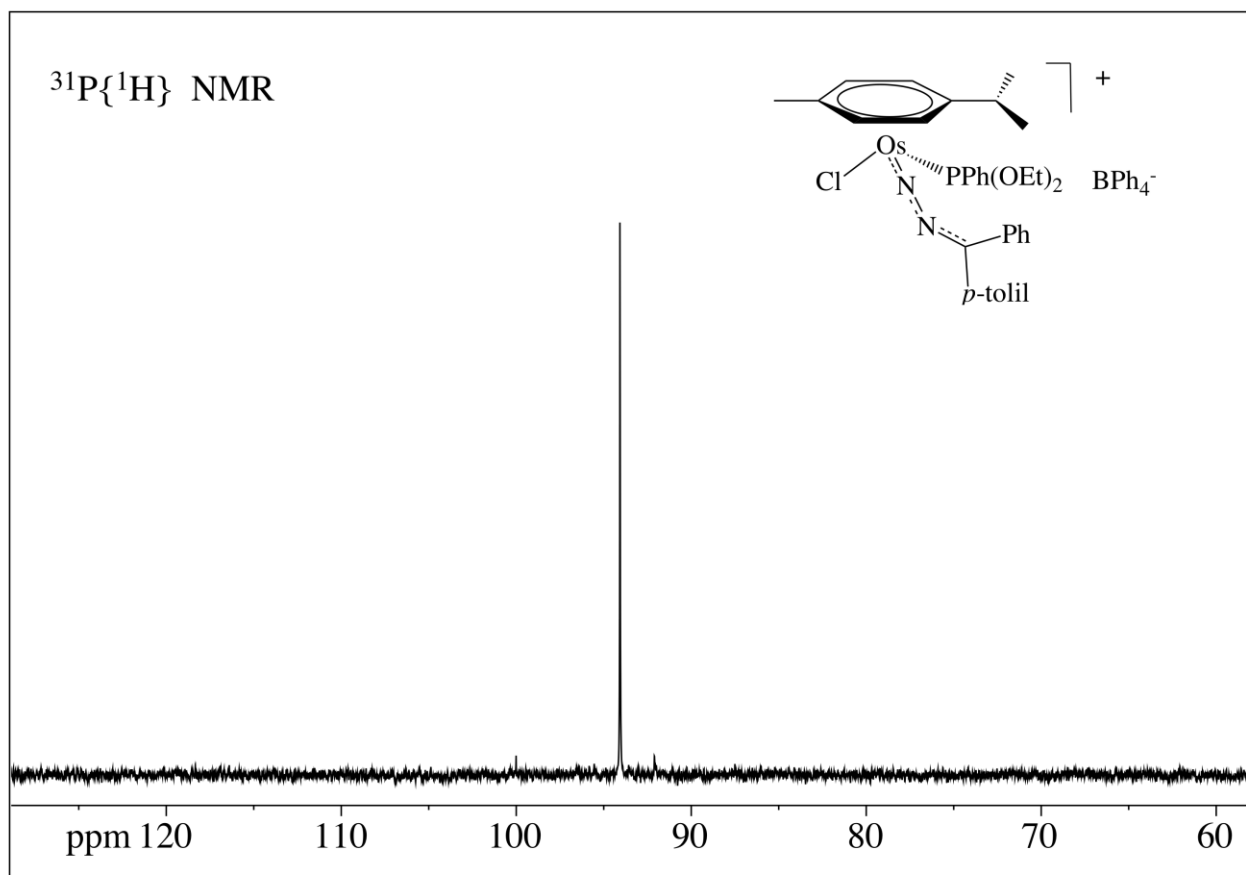
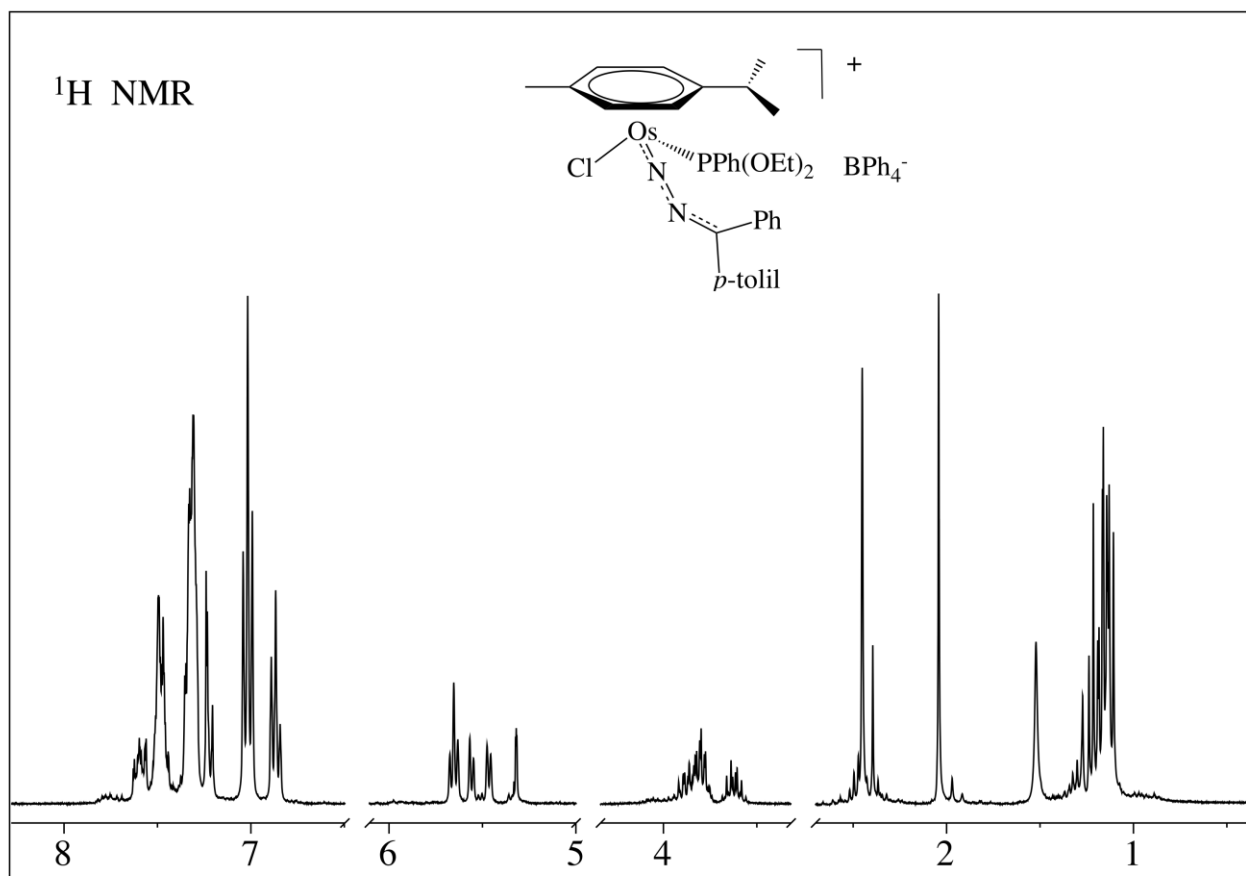


Figura 23: Spettri ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso (1), in CD_2Cl_2 a 298 K

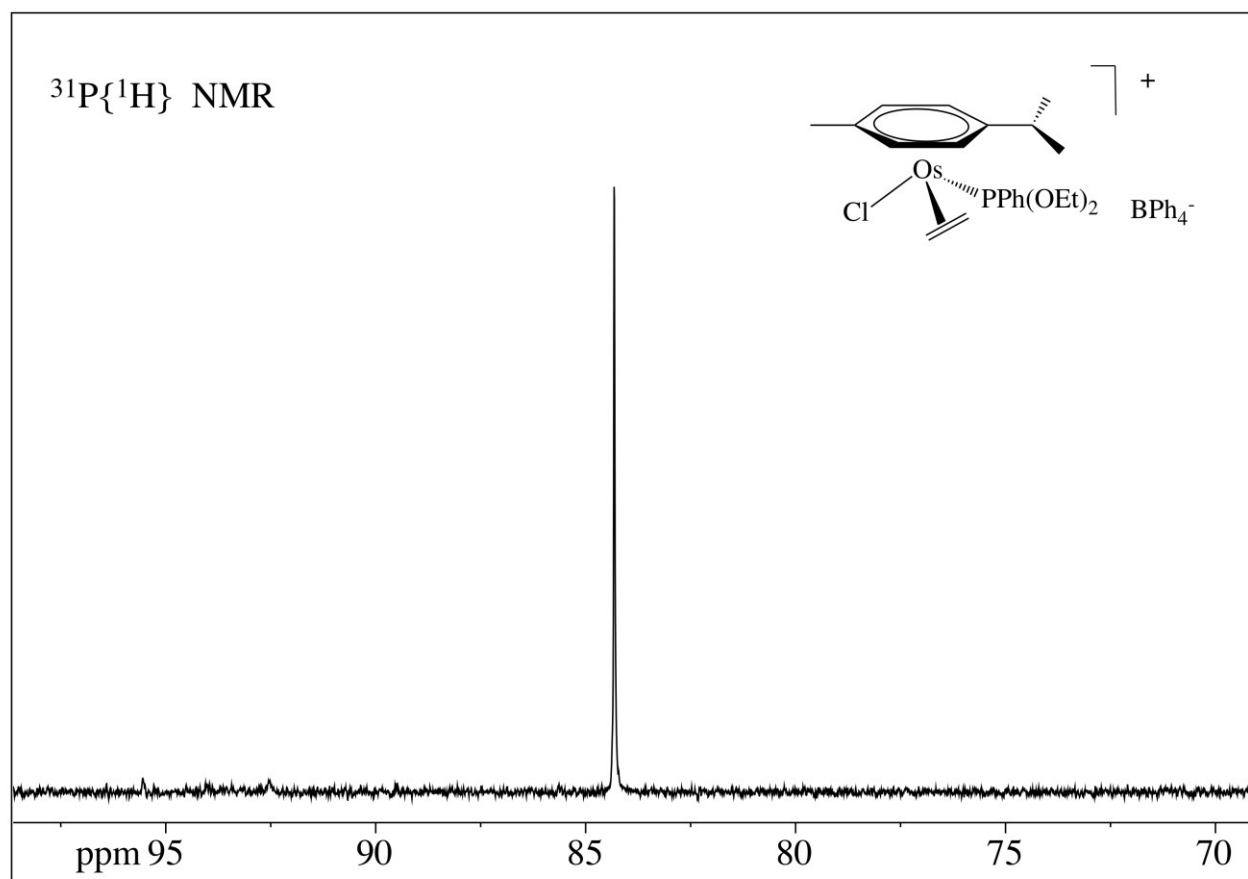
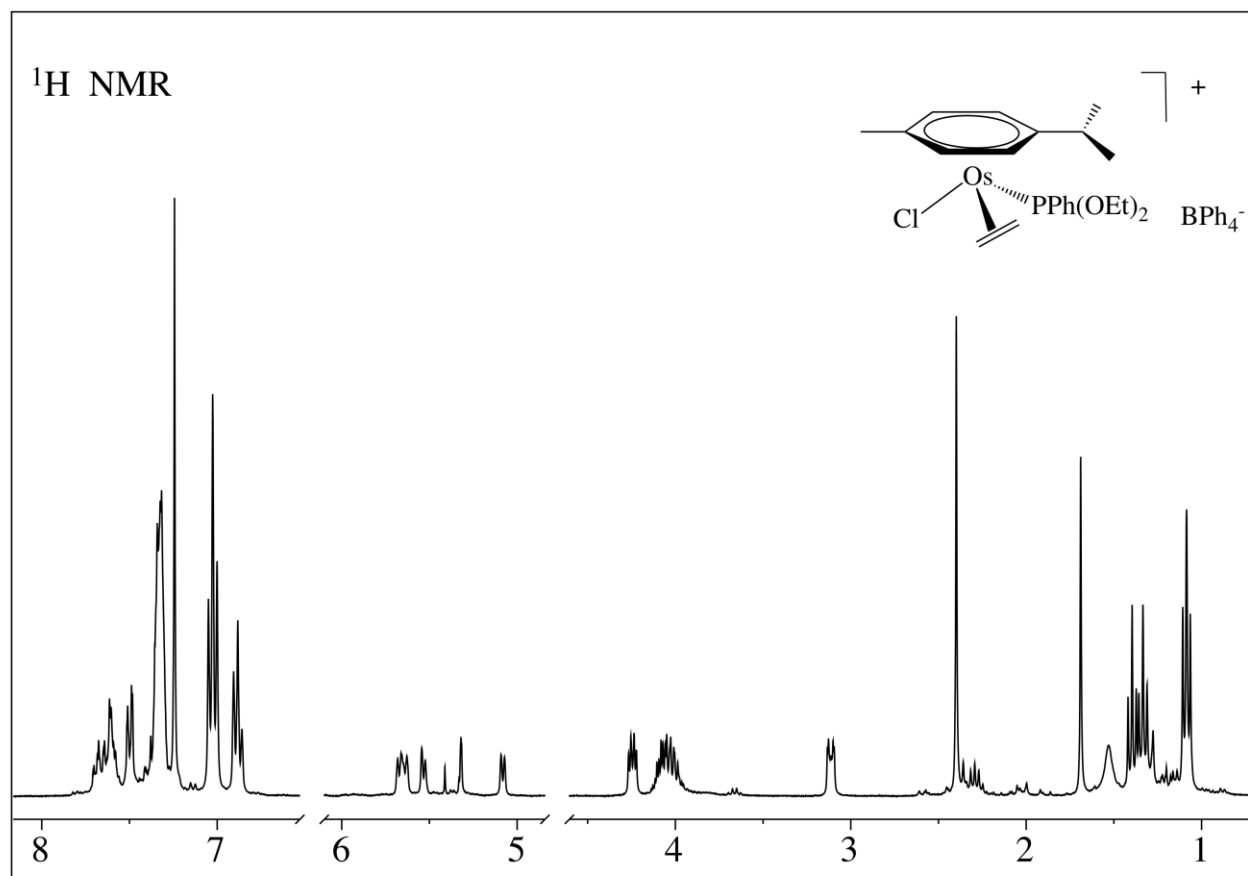


Figura 24: Spettri ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso (4), in CD_2Cl_2 a 298 K

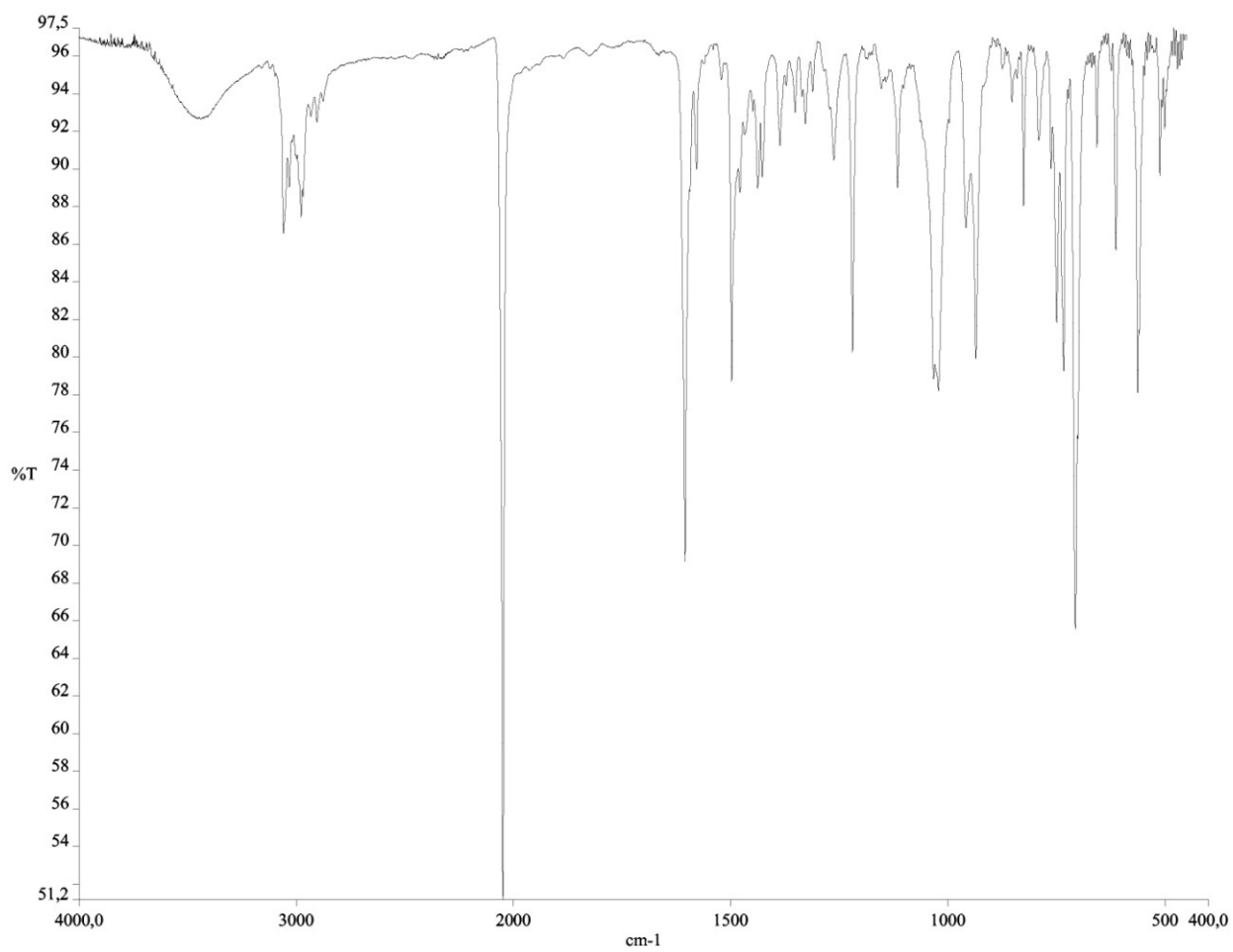


Figura 25: Spettro IR del complesso $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})\{\eta^1\text{-NC}_5\text{H}_4\text{C(Ph)N}_2\}(\text{PPh(OEt)}_2)]\text{BPh}_4$ (6)

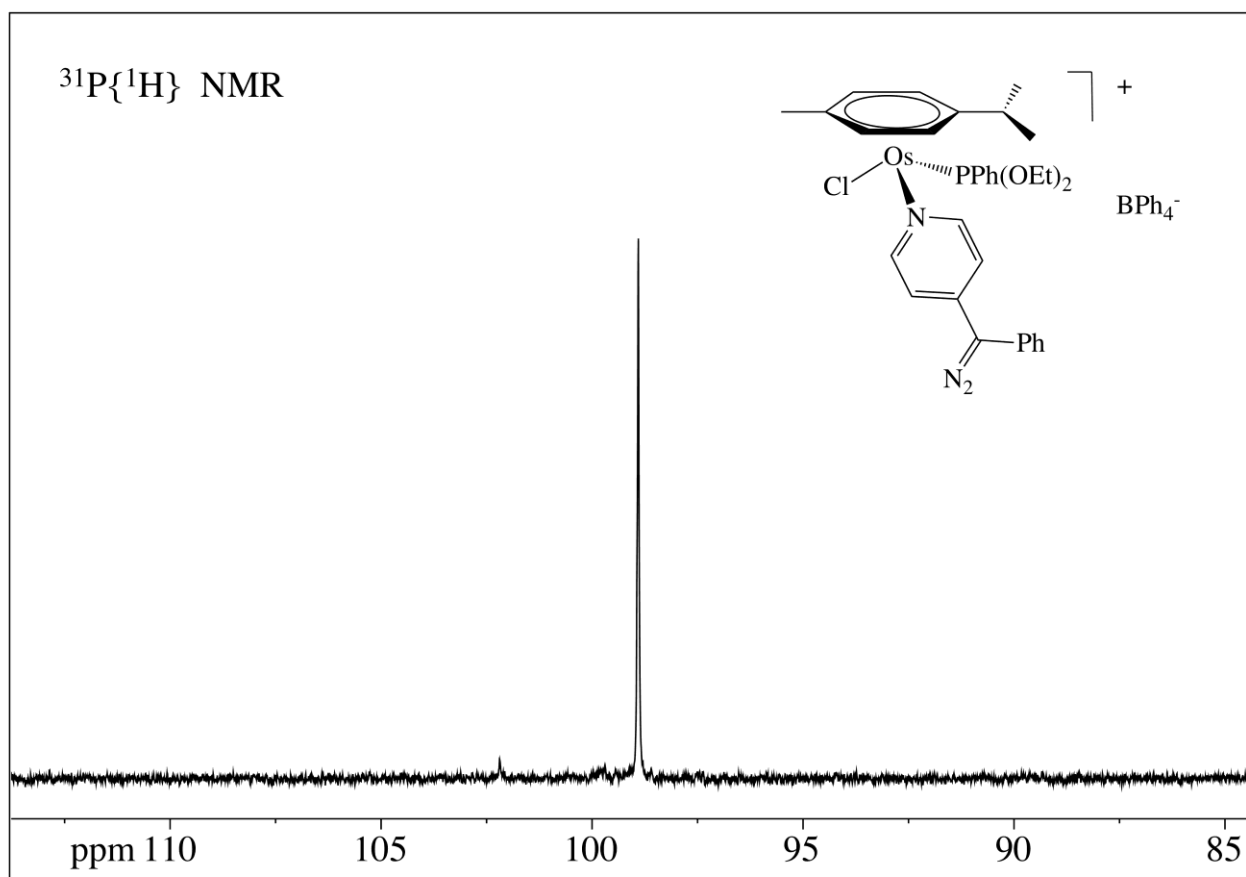
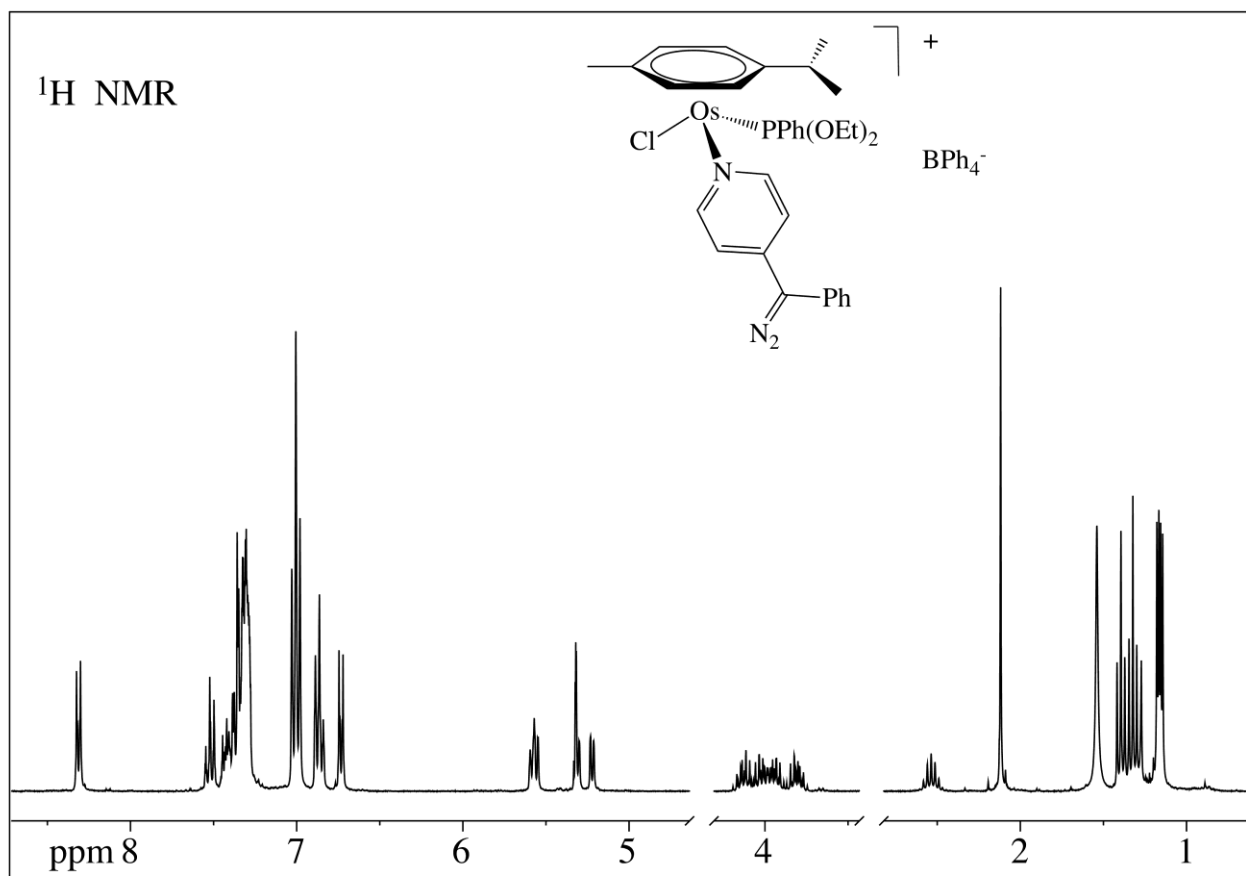


Figura 26: Spettri ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso (6), in CD_2Cl_2 a 298 K

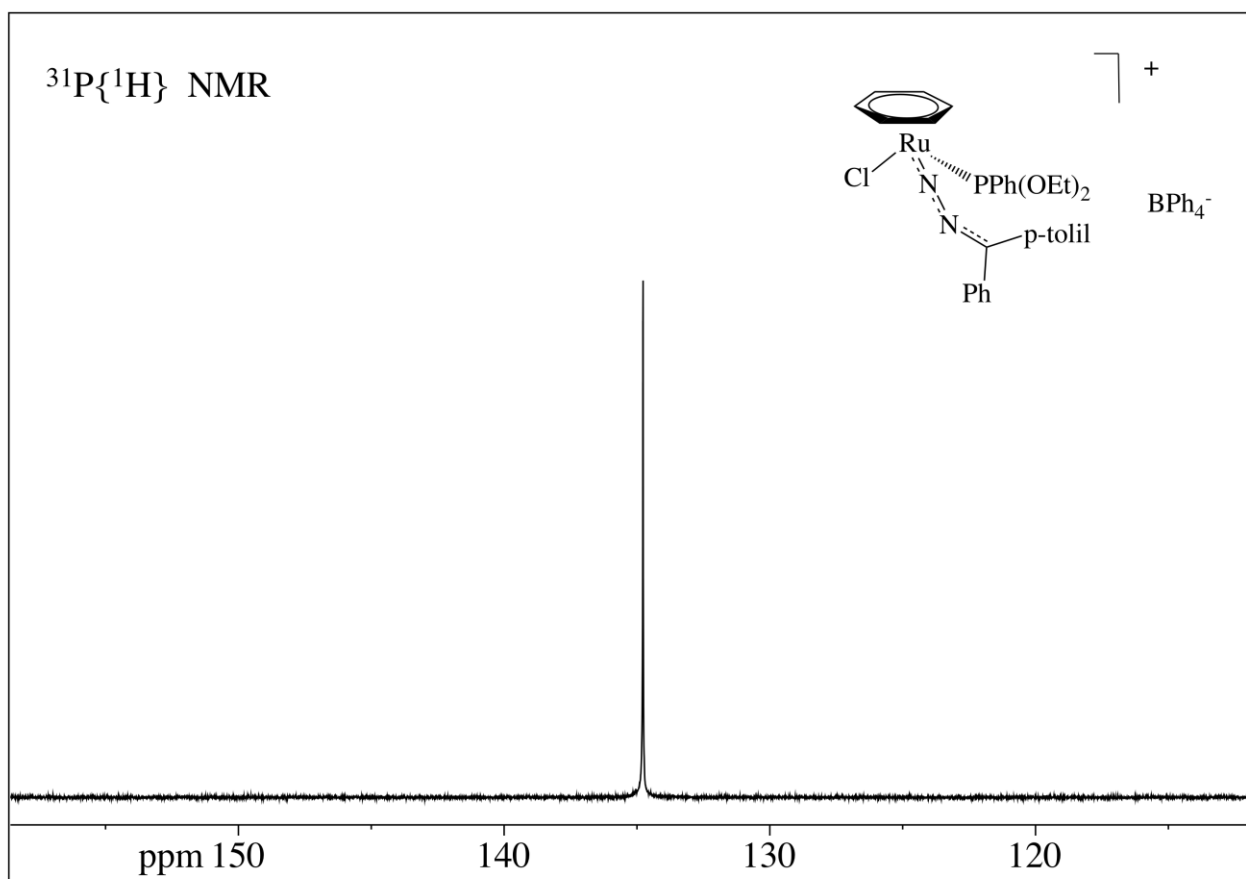
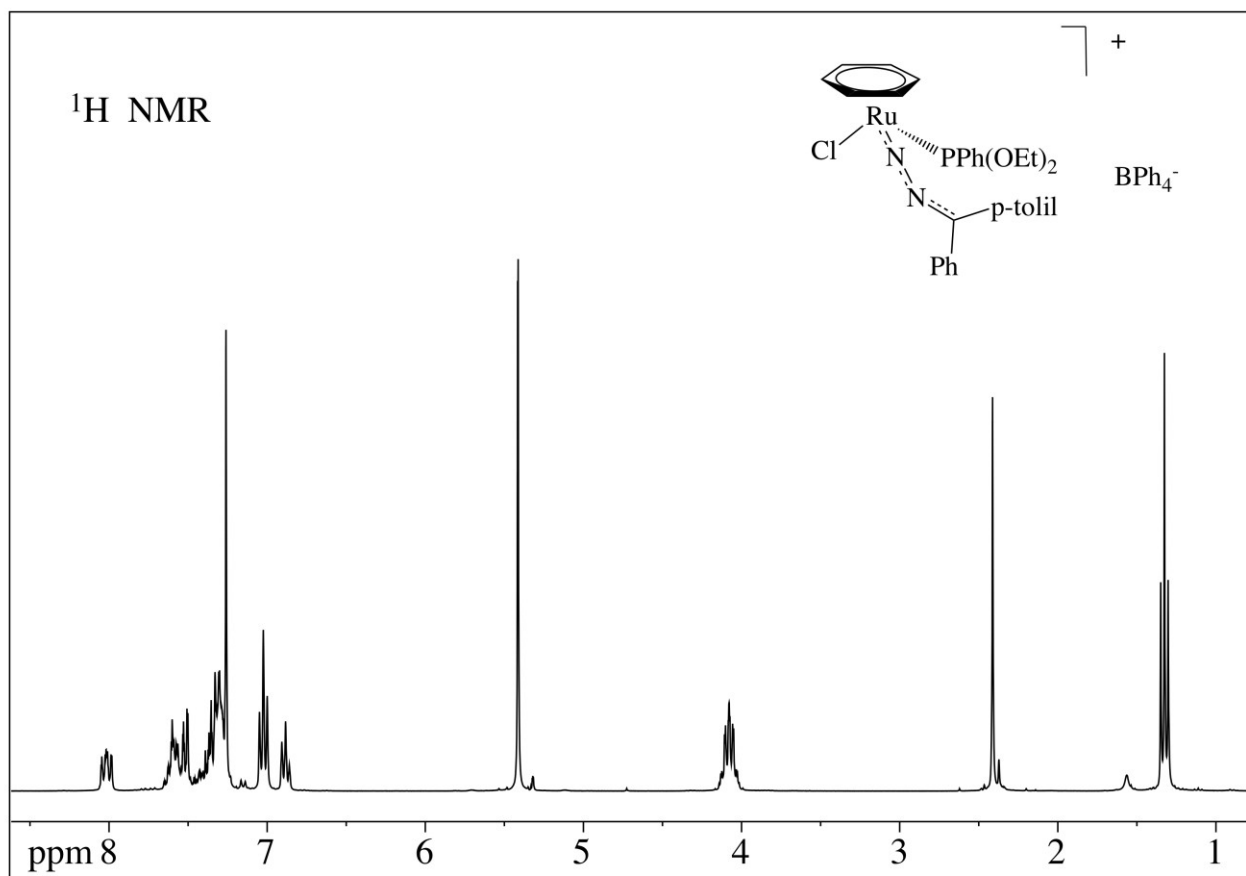


Figura 27: Spettri ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso (7), in CD_2Cl_2 a 298 K

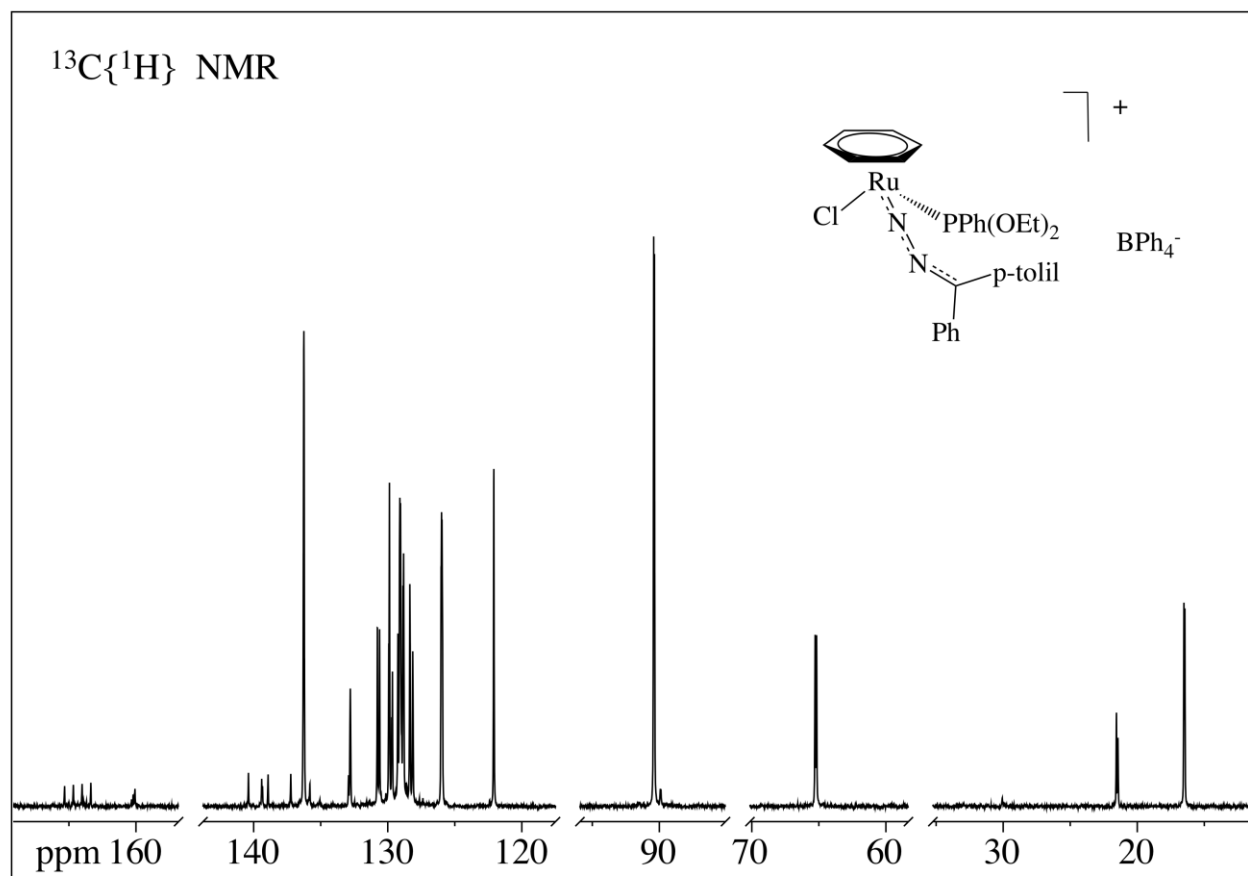


Figura 28: Spettro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso (7), in CD_2Cl_2 a 298 K

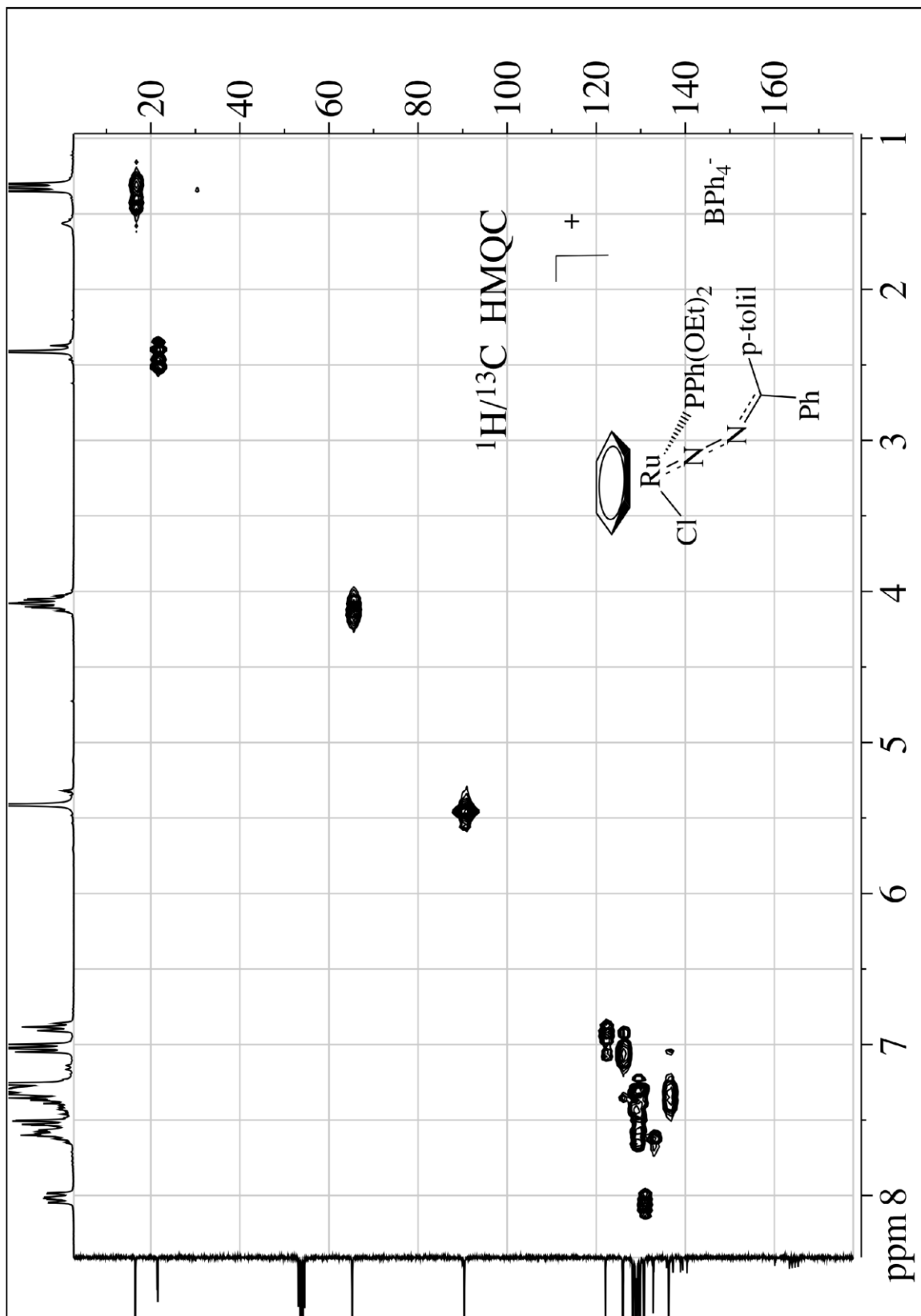


Figura 29: Spettro NMR eterocorrelato HMQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ del complesso (7), in CD_2Cl_2 a 298 K

*“Un amico è qualcuno che ti conosce molto bene e,
nonostante questo, continua a frequentarti.”*
O. W.